

Synthese und elektrochemische Eigenschaften polyvalenter Redoxsysteme

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Freien Universität Berlin

vorgelegt von

Dieter Zerpner

aus Berlin

1970
—

Synthese und elektrochemische Eigenschaften polyvalenter Redoxsysteme



Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Freien Universität Berlin

vorgelegt von

Dieter Zerpner

aus Berlin



1. Gutachter: Professor Dr. G. Manecke
2. Gutachter: Professor Dr. W. Broser

Tag der mündlichen Prüfung: 9. Juli 1970

Tag der Promotion:

Die vorliegende Arbeit wurde unter Anleitung von
Herrn Prof. Dr. G. Manecke am Institut für Organische Chemie
der Freien Universität Berlin durchgeführt.

Für die Anregung zu dieser Arbeit sowie für die
großzügige Förderung und Unterstützung ihrer Durchführung
danke ich Herrn Prof. Dr. G. Manecke.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548809_0028

I n h a l t s v e r z e i c h n i s

Seite

1.	Einleitung	1
2.	Aufgabenstellung	2
3.	Tabelle der durch Zahlensymbole bezeichneten Verbindungen	4
4.	Synthesen	8
4.1.	Darstellung der Verbindungen mit Trimethylenbrücke	8
4.1.1.	Auswahl des Syntheseweges	8
4.1.2.	Verwendung von Methoxyverbindungen	9
4.1.3.	Darstellung der Hydrochalkone	12
4.1.4.	Reduktionsversuche der Carbonylgruppe nach Clemmensen und nach Nightingale	14
4.1.5.	Reduktionsversuche der Carbonylgruppe nach Wolfrom	15
4.1.6.	Versuche zur Reduktion der Chalkonbrücke in einem Schritt	16
4.2.	Darstellung der 2.5-Dimethoxyphenylen-vinylene	18
4.2.1.	Beschreibung des Syntheseweges	18
4.2.2.	Darstellung der Phosphoniumsalze	19
4.2.3.	Darstellung der Aldehyde	21
4.2.4.	Synthese von Oligomeren durch Wittig-Reaktion	23
4.2.5.	Synthese von Polymeren durch Wittig-Reaktion	28
4.3.	Umsetzung der 2.5-Dimethoxyphenylen-vinylene	30
4.3.1.	Hydrierung der Vinyl- zu Äthylenbrücken	30
4.3.2.	Entmethylierung der Verbindungen mit Vinyl- und Äthylenbrücken	31

4.4.	Darstellung und Umsetzungen der Verbindungen mit Äthinylenbrücke	35
4.4.1.	Synthesen von 2.2'.5.5'-Tetramethoxy-4.4'-dimethyltolan und 2.2'.5.5'-Tetramethoxytolan	35
4.4.2.	Entmethylierung der Methoxytolane	38
4.4.3.	Anderweitige Syntheseverversuche der Hydroxytolane	43
4.5.	Versuche zur Darstellung von Bis- und Trischinonen durch Schill-Reaktion	46
4.5.1.	Umsetzung von Methoxyverbindungen mit Alkylenbrücke	47
4.5.2.	Umsetzung von Methoxyverbindungen mit Vinylenbrücke	48
4.5.3.	Umsetzung von Methoxyverbindungen mit Äthinylenbrücke	55
5.	Messungen	60
5.1.	Redoxmessungen	60
5.2.	Leitfähigkeitsmessungen	70
6.	Experimenteller Teil	74
6.1.	Verbindungen mit Trimethylenbrücke und ihre Vorstufen	74
6.2.	Phosphoniumsalze	76
6.3.	Aldehyde	78
6.4.	Oligomere und polymere 2.5-Dimethoxyphenylen-vinylene	81
6.5.	Entmethylierung und Hydrierung der 2.5-Dimethoxyphenylen-vinylene	85

6.6.	Darstellung und Umsetzungen der Verbindungen mit Äthynlenbrücke	88
6.7.	Umsetzungen mit Hilfe der Schill-Reaktion	92
7.	Zusammenfassung	97
8.	Literaturverzeichnis	104

TYP A

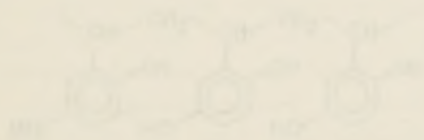


Abb. 1



TYP B

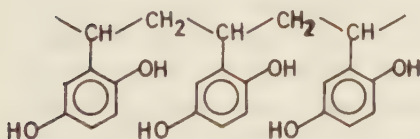


Abb. 2

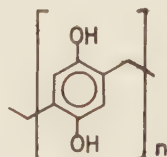
1. Einleitung

Nachdem bereits Polymere mit salzbildenden Gruppen bekannt waren und als Ionenaustauscherharze Bedeutung erlangt hatten, gelang es erstmalig R.GRIESSBACH, H.LAUTH und E.MEIER¹⁾ im Jahre 1944 gezielt Redoxharze zu erhalten. Redoxharze sind definiert als "unlösliche, begrenzt quellbare Hochpolymere, die reversible Redoxsysteme enthalten."²⁾ Als Redoxkomponente wählten sie das System Hydrochinon-p-Benzochinon, das seither in diesem Zusammenhang sehr eingehend bearbeitet wurde. H.G.CASSIDY³⁾ synthetisierte ein Redoxharz auf der Basis von Vinylhydrochinon durch Polymerisation, wobei das Redoxsystem Substituent der polymeren Kette ist (Typ A), während G.MANECKE⁴⁾ durch Polykondensation von Hydrochinon, Phenol und Formaldehyd zu Harzen gelangte, in denen das Redoxsystem Glied der polymeren Kette ist (Typ B). Ein Harz vom Typ B erhielten später auch S.E.HUNT und A.S.LINDSEY⁵⁾ durch Polykondensation von 1.4-Dichlormethyl-2.5-dimethoxybenzol mit 1.4-Dimethoxybenzol und nachfolgende Entmethylierung.

TYP A

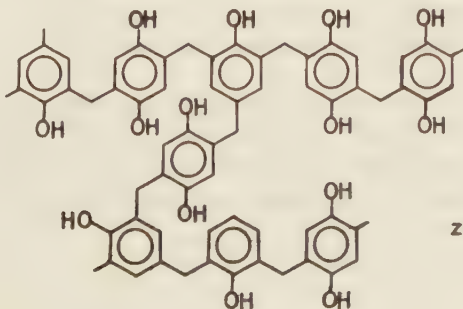


zu 3)



zu 5)

TYP B



zu 4)

Die Untersuchung des elektrochemischen Potentialverlaufes bei oxydativer bzw. reduktiver Titration ergab übereinstimmend sowohl für den Harztyp A als auch den Harztyp B einen steileren Kurvenverlauf als für Hydrochinon. Da sich das abweichende Verhalten der Harze gegenüber dem Hydrochinon nicht eindeutig interpretieren ließ, wurde von den genannten Arbeitskreisen mit der Synthese und der elektrochemischen Untersuchung von Modellsubstanzen begonnen, um an niedermolekularen, einheitlichen, wohldefinierten Verbindungen den Einfluß bestimmter Gruppen bzw. Gruppierungen auf den Potentialverlauf des Hydrochinons zu studieren.

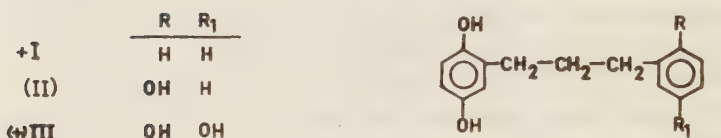
2. Aufgabenstellung

In der vorliegenden Arbeit sollte der gegenseitige auf das Potential wirkende Einfluß zweier Hydrochinonsysteme aufeinander untersucht werden, wie sie unter anderem in den Redoxharzen der Typen A und B auftreten. So kommen in den Redoxharzen des Typs B über Methylenbrücken verbundene Hydrochinon-Einheiten vor. Auch die Anwesenheit von Äthylenbrücken scheint nicht ausgeschlossen zu sein, wie die Arbeiten von H.v.EULER, E.ADLER et al.⁶⁾ über Phenol-Formaldehyd-Kondensate gezeigt haben. Die Harze des Typs A dagegen enthalten im Prinzip über Trimethylenbrücken gekoppelte Hydrochinone. Durch die potentiometrische Untersuchung einiger analog gebauter, jedoch nur ein Hydrochinonsystem enthaltender Verbindungen sollten eventuelle Besonderheiten im Potentialverlauf der Bis-hydrochinone deutlich gemacht werden. Die Synthese der methylen- bzw. äthylenverbrückten Verbindungen erfolgte bereits in der Diplomarbeit⁷⁾.

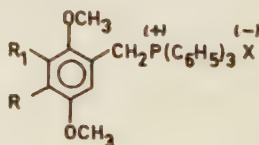
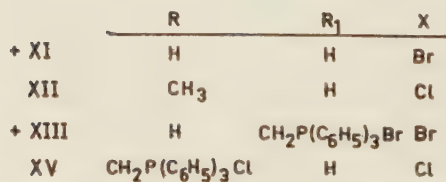
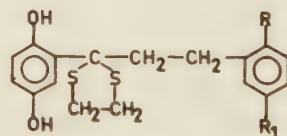
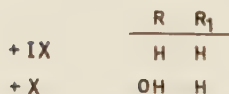
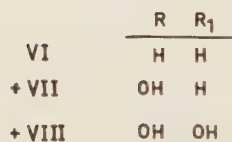
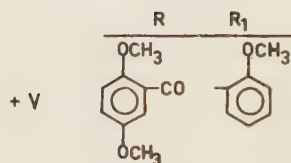
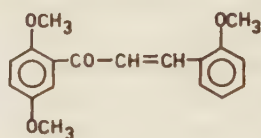
Besonders interessant erschien die Erweiterung der Untersuchungen auf ungesättigte Brücken, d.h. Vinylen- und Äthinylenbrücken, über die eine stärkere Wechselwirkung zweier Hydrochinonsysteme zu vermuten war. Mit der Wittig-Reaktion⁸⁾ war

eine Methode bekannt, die bei Verwendung von Methoxygruppen enthaltenden Ausgangsstoffen sogar zu Verbindungen mit mehr als zwei über Vinylenbrücken verknüpften aromatischen Kernen führen konnte. Diese zu synthetisierenden 2.5-Dimethoxyphenylen-vinylene sollten erstens bei genügender Stabilität gegenüber den Bedingungen einer Entmethylierung zu 2.5-Dihydroxyphenylen-vinylene umgesetzt und deren Redoxverhalten untersucht werden. Zweitens war die Frage zu prüfen, ob durch Hydrierung der ungesättigten Vinylenbrücken und nachfolgende Entmethylierung 2.5-Dihydroxyphenylen-äthylene mit mehr als zwei Hydrochinonsystemen als weitere Redox-Modellssubstanzen zugänglich sind. Drittens war beabsichtigt, die Halbleiter-Eigenschaften der 2.5-Dimethoxyphenylen-vinylene zu untersuchen. Schließlich sollte noch die Synthese einer Verbindung versucht werden, in der zwei Hydrochinon-Systeme über eine Äthinylenbrücke verbunden sind.

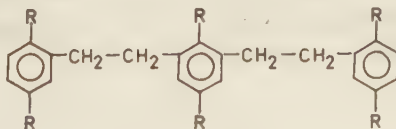
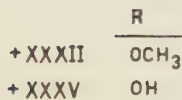
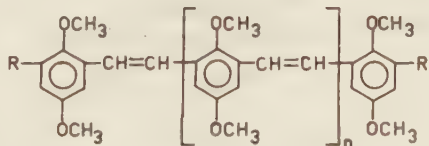
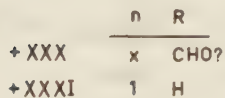
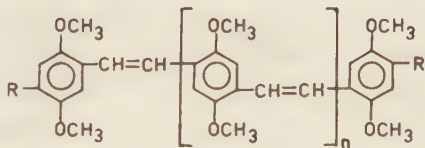
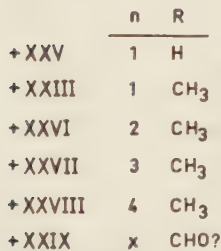
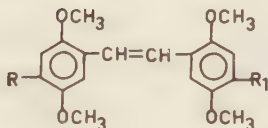
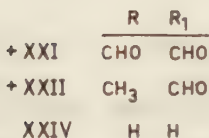
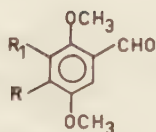
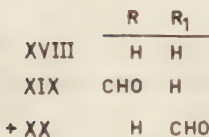
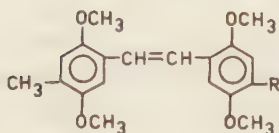
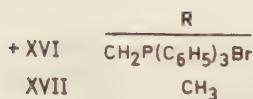
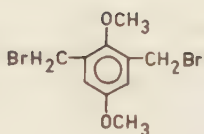
3 Tabelle der durch Zahlensymbole bezeichneten Verbindungen
(Neu dargestellte Substanzen sind mit + gekennzeichnet)



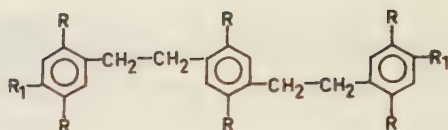
IV



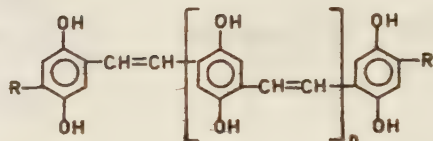
XIV



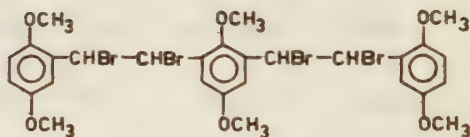
	R	R ₁
+ XXXIII	OCH ₃	H
+ XXXIV	OCH ₃	CH ₃
+ XXXVI	OH	H
+ XXXVII	OH	CH ₃



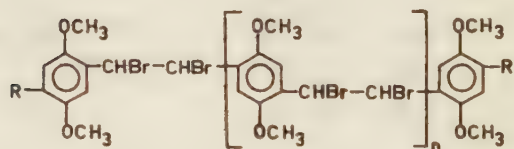
	n	R
+ XXXVIII	1	CH ₃
+ XXXIX	0	H



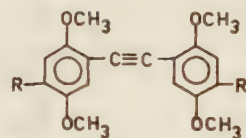
+ XL



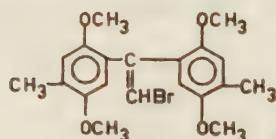
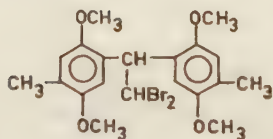
	n	R
+ XLI	1	H
+ XLII	1	CH ₃
+ XLIII	0	CH ₃
+ XLIV	0	H



	R
+ XLV	CH ₃
+ XLVI	H

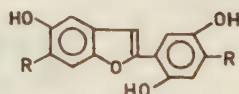


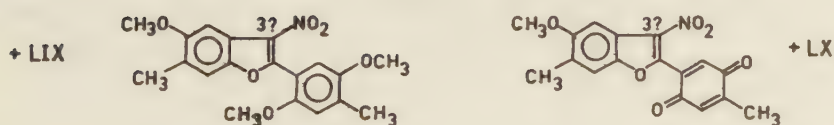
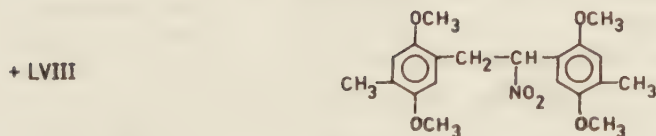
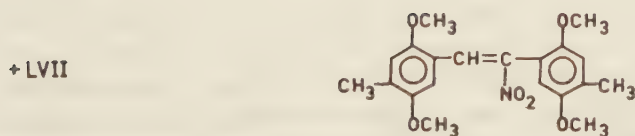
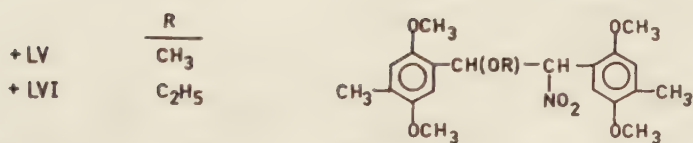
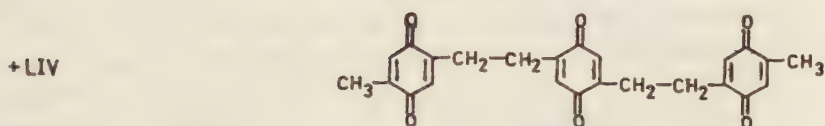
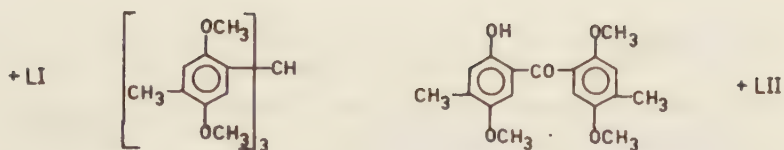
+ XLVII



+ XLVIII

	R
+ XLIX	CH ₃
+ L	H



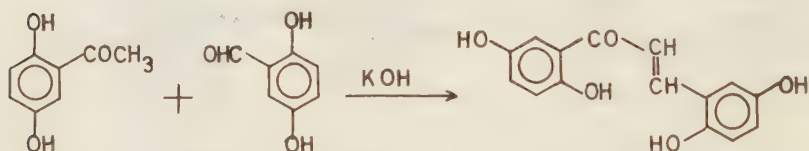


4. Synthesen

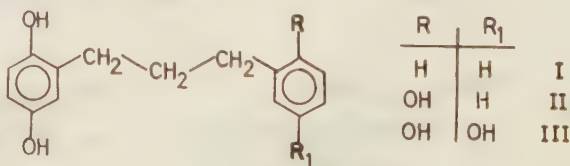
4.1. Darstellung der Verbindungen mit Trimethylenbrücke

4.1.1. Auswahl des Syntheseweges

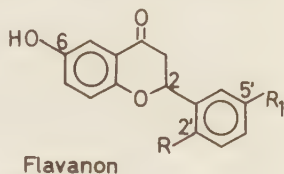
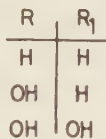
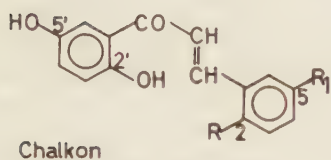
Von den verschiedenen, grundsätzlich möglichen Wegen, eine lineare Brücke von drei Kohlenstoffatomen zwischen zwei aromatischen Kernen zu erhalten, wurde derjenige gewählt, in dem ein aromatischer Ring zwei Kohlenstoffatome der Brücke und der andere eines bereits enthält. Das bietet den Vorteil, daß durch die Wahl der Ausgangssubstanzen die Stellung der Brücke schon eindeutig festgelegt ist. Für diese Methode bot sich die Chalkonkondensation nach Claisen-Schmidt besonders an, bei der ein Acetophenon mit einem Benzaldehyd in alkoholisch-wässriger Lösung durch Kalilauge unter milden Bedingungen (höchstens 50° C) zum Chalkon mit der charakteristischen Brücke -CO-CH=CH- kondensiert wird, z.B.



Diese Reaktion ermöglicht sowohl die Synthese symmetrischer als auch ohne Erschwerung diejenige unsymmetrischer Verbindungen. Besonders vorteilhaft war, daß nicht nur die benötigten Hydroxyacetophenone und -benzaldehyde bekannt waren, sondern auch zwei als Vorstufe für die zu synthetisierenden 1-(2,5-Dihydroxyphenyl)-3-phenyl-propane I-III verwendbare Chalkone in der Literatur beschrieben waren.



Der Versuch, in der Diplom-Arbeit⁷⁾ 2'.5'-Dihydroxychalkon⁹⁾ nach der Literaturvorschrift zu erhalten, zeigte, daß als Hauptprodukt 6-Hydroxyflavanon entstand, während das Chalkon nicht isoliert werden konnte. Inzwischen haben die Autoren ihre ursprünglichen Angaben teilweise widerrufen,¹⁰⁾ nachdem sie bereits von K.SEIKEL et al.¹¹⁾ berichtigt worden waren, die säulenchromatografisch 2'.5'-Dihydroxychalkon in geringer Menge aus dem Reaktionsgemisch isolieren konnten. 2.2'.5'-Trihydroxychalkon⁹⁾ mußte, wie in der Literatur nicht er-



wähnt, durch fraktionierte Kristallisation vom isomeren 2'.6-Dihydroxyflavanon getrennt werden⁷⁾ und nur das bis dahin unbekannte 2.2'.5.5'-Tetrahydroxychalkon⁷⁾ konnte in guter Ausbeute synthetisiert werden.

Damit werden neben den Vorteilen die beiden Nachteile des eingeschlagenen Syntheseweges offensichtlich: Erstens war nur im günstigsten Falle mit einer einstufigen Reduktion der Chalkonbrücke $-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}-$ zur Trimethylenbrücke $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ zu rechnen, zweitens störte die durch die 2'-Hydroxygruppe der Chalkone verursachte Ringschlußreaktion zu den isomeren Flavanonen.

4.1.2. Verwendung von Methoxyverbindungen

Die unerwünschte Cyclisierung sollte sich einfach vermeiden lassen, wenn die Ausgangsprodukte nicht Hydroxy- sondern Methoxygruppen tragen. Der Nachteil der Verlängerung des Reaktionsweges durch den Entmethylierungsschritt wird durch die höhere Stabilität der Zwischenprodukte kompensiert. Die

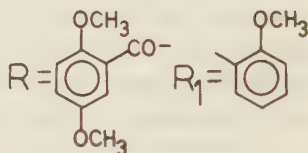
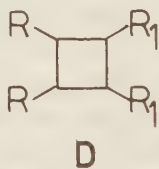
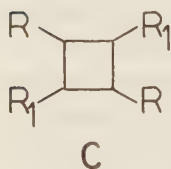
Kondensation von 2.5-Dimethoxyacetophenon mit Benzaldehyd in alkalisch-wässriger Lösung mit Kalilauge zur Darstellung von 2'.5'-Dimethoxychalkon führte zu einem gelben Öl, das nur nach Entfernung aller Lösungsmittelreste im Exsikkator unter Aufblähen zu einer festen Substanz erstarrte, die bei etwa 50° C schmolz. Bei der Dünnschichtchromatografie (DC) des erstarrten Öls zeigten sich mehrere Flecke. Alle Versuche, die Substanz zur Reinigung umzukristallisieren, ergaben erneut Öle. Damit schien 2'.5'-Dimethoxychalkon, das nach Literaturangabe entweder nach Friedel-Crafts aus Zimtsäurechlorid und 1.4-Dimethoxybenzol (gelbe Kristalle, Fp: 43° C)¹²⁾ oder aus 2'.5'-Dihydroxychalkon durch Methylierung (farblose Nadeln, Fp: 160° C)¹⁰⁾ entsteht, als Ausgangsprodukt zur Synthese von I nicht sehr geeignet.

Ähnlich enttäuschend verliefen die Versuche, das damals noch nicht in der Literatur beschriebene 2.2'.5.5'-Tetramethoxychalkon zu erhalten. Die Kondensation von 2.5-Dimethoxyacetophenon mit 2.5-Dimethoxybenzaldehyd ergab ebenfalls ein gelbes, nur im Exsikkator erstarrendes Öl, das in der DC mehrere Flecke zeigte. Dagegen führte die Methylierung des 2.2'.5.5'-Tetrahydroxychalkons zu einem orangefarbenen Öl, welches wahrscheinlich mit dem inzwischen von MOSER und CASSIDY¹³⁾ erhaltenen identisch ist. Sie benutzten statt Kalilauge Natriumäthylat als Kondensationsmittel und absolutes Athanol als Lösungsmittel bei der Chalkonbildung. Es gelang ihnen jedoch nicht, das Öl zur Kristallisation zu bringen noch die Substanz analysenrein zu erhalten.

Im Gegensatz zu dem vorstehend beschriebenen verlief die Kondensation zwischen 2.5-Dimethoxyacetophenon und 2-Methoxybenzaldehyd unter Einwirkung von Kalilauge zu 2.2'.5'-Trimethoxychalkon IV recht einheitlich. Das anfangs ausfallende orange-gelbe Öl kristallisierte sehr bald zu leuchtend gelben Kristallen, die nach Literaturangaben bei 77° C¹⁴⁾ bzw. 74° C¹⁵⁾ schmelzen sollten. In der Tat schmolzen die gelben Kristalle bei 73-74° C, jedoch verblieb ein Rest, der erst über 200° C schmolz. Diese zweite Substanz V (Tab. 1), die

in der DC einen etwas kleineren R_F -Wert als IV zeigte, ließ sich auf Grund ihrer Schwerlöslichkeit leicht isolieren und wurde in rein weißen Kristallen vom Schmp. $231-32^\circ \text{C}$ erhalten. Die Tatsache, daß es nicht glückte, das gelbe IV spurlos (DC-einheitlich) von der weißen Begleitsubstanz V zu befreien, legte den Gedanken nahe, daß V stets erneut aus IV entstehen müsse. Das Ergebnis der Elementaranalyse und der Methoxylbestimmung von V stützte diese Vermutung, da die Werte den für IV berechneten entsprachen. Das Massenspektrum von V, $\frac{m}{e} = 596(6=\text{Intensität}), 578(10), 565(4), 475(7), 431(38), 416(16), 298(50), 297(13), 283(6), 267(71), 165(100), 122(17), 121(25)$, zeigte, daß ein Dimeres ($M=596$) des Chalkons IV ($M=298$) vorliegt, da kein einem Trimeren ($M=894$) entsprechender Peak noch andere Peaks mit $\frac{m}{e} > 596$ nachweisbar waren. Der Peak $\frac{m}{e} = 298$ beweist, daß eine Umkehrung der Dimerisierung möglich ist, da es sich nicht um doppelt geladene Teilchen handelt. Die Umwandlung von IV in V erfolgt am leichtesten im direkten hellen Sonnenlicht, wobei zuerst die dem Licht zugewandten Seiten der gelben Kristalle von IV weiß werden, so daß in erster Linie ein radikalischer Mechanismus in Betracht zu ziehen ist. Auf diese Weise ließ sich V präparativ gewinnen. Da bereits das unsubstituierte Chalkon hellgelb während V rein weiß ist, dürfte die Dimerisierung durch Reaktion der Brücken $-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}-$ stattfinden. Die linienreichen IR-Spektren von IV und V sind einander fast gleich. Ins Auge fällt die Verschiebung der Carbonylschwingung von etwa 1650 K(IV) nach etwa 1670 K(V) , die sich mit der Verminderung der Konjugation wie dem Verschwinden der benachbarten Doppelbindung in der Brücke erklären ließe, sowie die deutliche Intensitätsabnahme der Banden um 1530 K und 1600 K . Auf Grund der Schwerlöslichkeit von V konnte ein NMR-Spektrum in Perdeutero-Pyridin nur bei 80°C und hoher Verstärkung erhalten werden, aus dem hervorging, das ebenso wie im Spektrum des monomeren Chalkons IV drei verschiedene Arten von Methoxygruppen vorliegen, deren Peaks gleiche Intensität aufweisen und somit in V jeweils zwei Methoxygruppen entsprechen (δ etwa $3,4-3,7$). Ferner ließ sich erkennen, daß

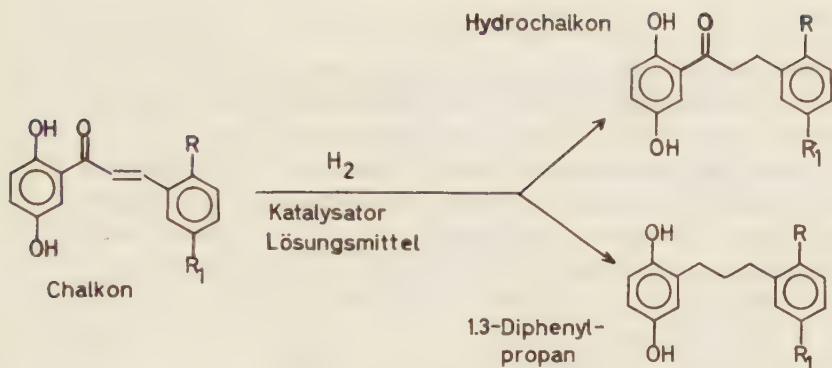
die Anzahl der Protonen im Aromaten- und Olefinbereich vermindert war und dafür ein Peak bei etwa $\delta = 5,0-5,1$ auftrat. Die geringe Auflösung der Peaks läßt jedoch keine genaueren Aussagen zu. Ein qualitativ noch etwas schlechteres Spektrum in nicht deuterierten 1.2.4-Trichlorbenzol bei 100°C bestätigte die Ergebnisse. Sämtliche angeführten Beobachtungen stehen am besten in Einklang mit der Annahme, daß V die Struktur eines Bis-(2.5-dimethoxybenzoyl)-bis-(2-methoxyphenyl)-cyclobutans besitzt, wobei auf Grund des in der DC gefundenen einen scharfen Fleckes eine der beiden möglichen strukturisomeren Formen C oder D ganz überwiegend vorliegen sollte.



Bei der Belichtung des unsubstituierten Chalkons im kristallinen Zustand entsteht dagegen ein Gemisch der möglichen Strukturisomeren¹⁶⁾. Die Dimerisierungsreaktion von IV erscheint deshalb bemerkenswert, weil sie im Gegensatz zu der anderer methoxysubstituierter Chalkone¹⁷⁾ auffallend schnell und vor allem ohne jegliche Verharzung abläuft.

4.1.3. Darstellung der Hydrochalkone

Nach den Ergebnissen des vorangegangenen Kapitels erschien es wesentlich günstiger, nur die Hydroxychalkone als Ausgangsprodukte für die 1.3-Diphenylpropane I, II und III zu verwenden. Bei der Hydrierung eines Chalkons wird entweder das Diphenylpropan oder auch nur das Hydrochalkon erhalten.



G.BARGELLINI und M.FINKELSTEIN¹⁸⁾ erkannten schon 1912, daß dabei das Lösungsmittel, der Katalysator und die Substituenten eine entscheidende Rolle spielen und besonders Hydroxygruppen die Hydrierung erschweren oder sogar vollständig verhindern. So beschreiben z.B. P.KLINKE und H.GIBIAN¹⁹⁾ 1961 die Hydrierung (unter Normalbedingungen) von 3,3'.4.4'-Tetrahydroxychalkon, wobei mit Raney-Nickel als Katalysator gar keine Wasserstoffaufnahme erfolgt während Platindioxyd als Katalysator lediglich zum Hydrochalkon führt. In Übereinstimmung damit konnten 2.2'.5'-Trihydroxy- und 2.2'.5.5'-Tetrahydroxychalkon nur zu den gelben, bisher noch nicht bekannten 2.2'.5'-Trihydroxyhydrochalkon VII (Tab. 1) und 2.2'.5.5'-Tetrahydroxyhydrochalkon VIII (Tab. 1) hydriert werden, wobei in Methanol Platin auf Kohle als Katalysator diente. Ein Versuch, Eisessig als Lösungsmittel einzusetzen, verlief unbefriedigend. Während die orangefarbene Lösung des 2.2'.5'-Trihydroxychalkons in wenigen Stunden einen rein gelben Farbton annahm unter angenähertem Verbrauch der berechneten Wasserstoffmenge, dauerte die Hydrierung der noch intensiver gefärbten Lösung des 2.2'.5.5'-Tetrahydroxy-

chalkons wesentlich länger.

Zur Darstellung des 2'.5'-Dihydroxyhydrochalkons VI durch Hydrierung war kein bequem zugängliches Ausgangsprodukt vorhanden, doch sollte VI nach Literaturangabe durch Friedel-Crafts-Reaktion zwischen Hydrochinon und Hydrozimsäurechlorid²⁰⁾ zugänglich sein. Die Bildung von tiefgefärbten, öligen Nebenprodukten bei der Reaktion erschwert die Isolierung von VI sehr und ist außerdem verantwortlich für die niedrige, stark schwankende Ausbeute.

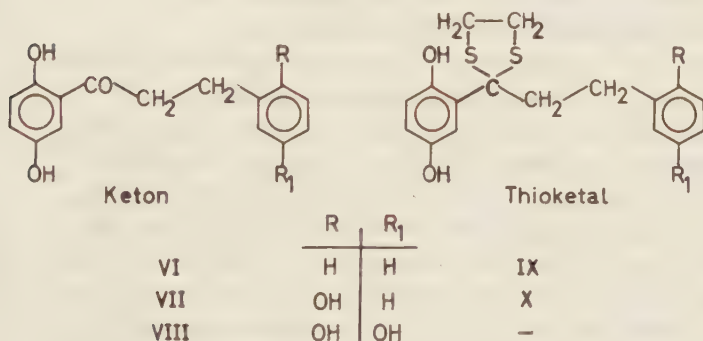
4.1.4. Reduktionsversuche der Carbonylgruppe nach Clemmensen und nach Nightingale

Die Hydroxyhydrochalkone VI, VII und VIII sollten durch Reduktion der Carbonyl- zur Methylengruppe in die Diphenylpropane I, II und III überführt werden. Nicht in Betracht kam dabei die Methode nach Wolff-Kishner bzw. Huang-Minlon wegen ihrer ungünstigen Reaktionsbedingungen wie längere Einwirkung von starkem Alkali bei relativ hoher Temperatur. Der Versuch, VI nach Clemmensen zu reduzieren, ergab ein dunkelbraunes Öl, das in Wasser trotz Behandlung mit Natriumdisulfid nur in ganz geringer Menge mit gelber Farbe in Lösung ging und sich bei Äthanolzusatz mit dunkelbrauner Farbe löste. Aus den Lösungen konnte kein kristallines Produkt isoliert werden. Da bekannt ist, daß der zu Nebenreaktionen neigenden Clemmensen-Reduktion nicht alle Keton-Typen in der angestrebten Weise zugänglich sind, wurde zunächst die Methode nach Nightingale²¹⁾ untersucht. Ein Vorversuch zeigte, daß sich Chinacetophenon wie vorgesehen in absolutem Methanol mit Kupferchromit²²⁾ als Katalysator unter 180-200 atü Wasserstoff mit sehr guter Ausbeute zu Äthylhydrochinon hydrieren ließ, jedoch mußte die Temperatur über den für derartige Verbindungen angegebenen Wert von 110°-140° C auf 170°-200° C gesteigert werden. Sowohl VI als auch VII lieferten unter gleichen Bedingungen nur gelbbraune Öle, obwohl die Reaktionszeit drei Stunden betrug.

Aus den Ölen ließen sich I und II nicht isolieren.

4.1.5. Reduktionsversuche der Carbonylgruppe nach Wolfrom

Die Methode nach Wolfrom²³⁾ besteht in der Überführung des Ketons in ein geeignetes Thioketal, das durch Erhitzen in Äthanol unter Einwirkung von Raney-Nickel entschweifelt und hydriert wird. Im vorliegenden Fall wurden die Hydrochalkone VI, VII und VIII mit Dithioäthylenglykol in Eisessig²⁴⁾ umgesetzt unter Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff.



Dabei wurde festgestellt, daß die Substanzen mit steigender Anzahl von Hydroxygruppen im Molekül empfindlicher werden. 2-(2.5-Dihydroxyphenyl)-2-(2-phenyläthyl)-dithiolan-1.3 IX (Tab. 1) entstand in guter Ausbeute in Form weißer Nadeln aus dem roten Rohprodukt. Das ebenfalls kristalline rote Rohprodukt 2-(2.5-Dihydroxyphenyl)-2-[2-(2-hydroxyphenyl)-äthyl]-dithiolan-1.3 X (Tab. 1) ergab bei der Reinigung zwar schwach gelbliche Kristalle, konnte jedoch nicht analysenrein erhalten werden. Die Umsetzung von VIII führte lediglich zu einem tiefroten Öl, das weder zur Kristallisation zu bringen noch gereinigt werden konnte.

Die Behandlung von IX mit Raney-Nickel in Äthanol ergab ein schwach bräunliches Öl, das I (Tab. 1) nach säulenchromatografischer Auftrennung an Kieselgel aus Petroläther/Methylenchlorid = 3/1 in weißen Kristallen lieferte. In gleicher Weise umgesetztes X in Form des roten Rohproduktes ergab trotz Säulenchromatografie fast ausschließlich ölige Produkte und nur Spuren einer kristallinen Substanz, die bei 110°-112° C schmolz.

4.1.6. Versuche zur Reduktion der Chalkonbrücke in einem Schritt

Bereits in der Diplomarbeit⁷⁾ hatten Versuche, aus 2.2'.5'-Trihydroxychalkon nach der Methode von E.C.KLEIDERER und E.C.KORNFELD²⁵⁾ durch Erhitzen mit neutralem Raney-Nickel in Isopropanol (Wasserstoffdonator) II herzustellen, zu farblosen, nicht kristallisierenden Ölen geführt. Eine weitere Möglichkeit eröffnet die Reduktion nach D.PAPA²⁶⁾, die ihre Wirksamkeit durch die Kombination von Katalysatorherstellung und Wasserstoffentwicklung erzielt, indem Raney-Nickel-Legierung in Portionen zu der in Natronlauge gelösten Substanz gegeben wird. Auf diese Weise gelang die Reduktion von 2.2'.5.5'-Tetrahydroxychalkon zu III (Tab. 1) in einem Schritt bei einer Ausbeute von 16 % d.Th. III ist inzwischen auch von MOSER und CASSIDY in einer 3-Stufen-Reaktion aus dem von ihnen beschriebenen rohen 2.2'.5.5'-Tetramethoxychalkon hergestellt worden. Bei der Reduktion von 2.2'.5-Trihydroxychalkon versagte die Methode nach Papa jedoch. Aus dem anfallenden bräunlichen Öl konnte II nicht isoliert werden.

Tabelle 1 Charakterisierung der in Abschnitt 4.1. erhaltenen Verbindungen der Formel



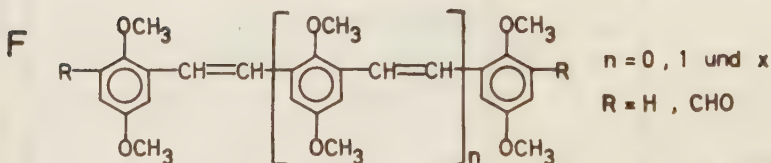
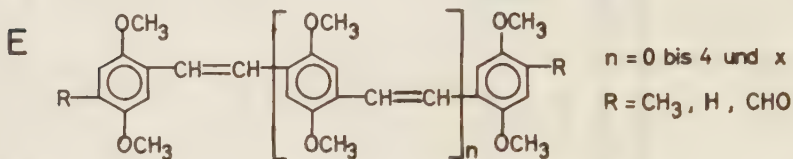
Verb. Nr.	Y	R	R ₁	M	Schmp. ° C	Analysenergebnisse			
						% C ber. gef.	% H ber. gef.	% X ber. gef.	
I	2H	H	H	228,3	70-71	78,92 79,29	7,06 6,99	-	-
III	2H	OH	OH	260,3	209-11	69,22 69,26	6,20 6,02	-	-
VII	O	OH	H	258,3	123,5-24,5	69,76 69,90	5,46 5,24	-	-
VIII	O	OH	OH	274,3	157-58	65,69 65,90	5,15 4,97	-	-
IX	S-CH ₂ S-CH ₂	H	H	318,5	131,5-32,5	64,11 63,98	5,70 5,74	20,13 19,80	S
X ^{a)}	S-CH ₂ S-CH ₂	OH	H	334,5	123-25 ^{a)}	-	-	19,17 17,56	S
V	Bis-(2,5-dimethoxy- benzoyl)-bis-(2-methoxy phenyl)-cyclobutan			ber. 596,7 ^{b)} gef. 596	231-32	72,47 72,22	6,08 6,17	31,21 31,05	OCH ₃

a) Substanz nicht analysenrein erhalten

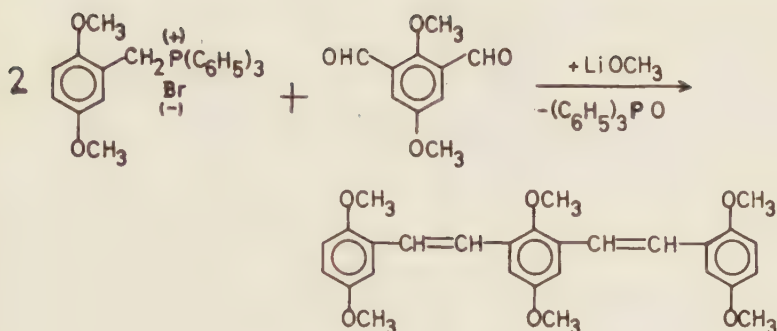
b) Molpeak im Massenspektrogramm

4.2. Darstellung der 2.5-Dimethoxyphenylen-vinylene

4.2.1. Beschreibung des Syntheseweges

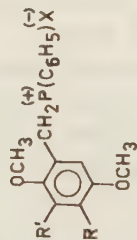


Für die Synthese der 2.5-Dimethoxyphenylen-vinylene mit der allgemeinen Struktur E und F erschien die Umsetzung von Triphenylphosphoniomethyl-2.5-dimethoxyaryl-halogeniden mit 2.5-dimethoxysubstituierten aromatischen Aldehyden nach WITTIG⁸⁾ besonders geeignet, da bei Sauerstoffausschluß unter milden Bedingungen in eindeutiger Weise die Carbonylgruppen der Aldehyde nur mit den ursprünglichen Triphenylphosphoniomethylgruppen verknüpft werden. In dieser Arbeit wurde die WITTIG-Reaktion nach der Alkoholat-Methode durchgeführt. Zu einer Lösung von Phosphoniumsalz und Aldehyd in Methanol, Dimethylacetamid (DMA) oder in Mischungen der beiden Lösungsmittel wurde 0.4 n Lithiummethylat in Methanol gegeben. Die intermediär entstehenden Phosphorane reagierten dabei mit den Aldehyden zu den gewünschten 2.5-Dimethoxyphenylen-vinylene. Als Beispiel soll die Synthese der Verbindung XXXI (Tab. 5) im Folgenden formuliert werden:



4.2.2. Darstellung der Phosphoniumsalze

Die für die WITTIG-Reaktion benötigten Triphenylphosphoniumsalze (Aufstellung in Tab. 2) wurden nach der üblichen Methode durch Erhitzen einer Lösung von Triphenylphosphin und dem entsprechenden Halogenid erhalten: 2.5-Dimethoxybenzylbromid²⁷⁾ lieferte nach 8-stündigem Erhitzen in trockenem Benzol 2.5-Dimethoxybenzyl-triphenylphosphoniumbromid XI in 90%iger Ausbeute und 2.5-Dimethoxy-4-methylbenzylchlorid²⁸⁾ in gleicher Weise 2.5-Dimethoxy-4-methylbenzyl-triphenylphosphoniumchlorid XII²⁹⁾ in 70%iger Ausbeute. Zur Darstellung des Bis-Salzes [1.3-Bis-(tri-phenylphosphoniomethyl)-2.5-dimethoxybenzol] -dibromid XIII aus 1.3-Dibrommethyl-2.5-dimethoxybenzol XIV³⁰⁾ wurde wie üblich das unpolare Benzol durch ein polares Lösungsmittel, hier DMA, ersetzt. XIII konnte so in Form weißer Kristalle nach 20-stündigem Erhitzen auf 100° C in 83%iger Ausbeute gewonnen werden. Ein Versuch, die Reaktion in Benzol durchzuführen, ergab ein teilweise öliges Produkt. Aus diesem Grund wurde bei der Herstellung von [1.4-Bis-(triphenylphosphoniomethyl)-2.5-dimethoxybenzol] -dichlorid XV³¹⁾ das von den Autoren als Lösungsmittel angegebene Xylol ebenfalls durch DMA ersetzt. [4-Methyl-2.2'.5.5'-tetramethoxy-4'-triphenylphosphoniomethylstilben] -bromid XVI



Verb. Nr.	R	R'	X	M	Schmp. (°C)	Ausb. %	% Halogen ber.	% Halogen gef.
XI	H	H	Br	493.4	220-21	96	16.20	16.03
XII	CH ₃	H	Cl	463.0	238-40	70	7.66	7.84
XIII	H	CH ₂ P(C ₆ H ₅) ₃ Br	Br	848.6	252-53	83	18.83	18.75
XV	CH ₂ P(C ₆ H ₅) ₃ Cl	H	Cl	759.7	-	-	-	-
XVI	2.5-(CH ₃ O)-4-(CH ₃)- C ₆ H ₂ -CH=CH-	H	Br	669.6	211-13	41	11.93	11.84

konnte durch Bromierung einer Methylgruppe des 4.4'-Dimethyl-2.2'.5.5'-tetramethoxystilbens XVII³²⁾ (Tab. 3) mit 75 % der berechneten molaren Menge N-Bromsuccinimid (NBS) und nachfolgender Umsetzung mit Triphenylphosphin in trockenem Benzol in 41%iger Ausbeute erhalten werden. XVI (hellgelbes Pulver) ist ebenso wie die oben beschriebenen Salze XI und XIII (feine weiße Kristalle) in Methanol leicht löslich. Die Lösung von XVI fluoresziert blau-violett.

In Tabelle 2 sind ebenfalls die schon bekannten Triphenylphosphoniumsalze XII und XV der Übersicht halber mit aufgeführt.

4.2.3. Darstellung der Aldehyde

Von den Aldehyden, die zur Umsetzung nach WITTIG mit den Triphenylphosphoniumsalzen benötigt wurden, waren 2.5-Dimethoxybenzaldehyd XVIII³³⁾ und 2.5-Dimethoxyterephthalaldehyd XIX^{34, 35)} bekannt. 2.5-Dimethoxyisophthalaldehyd XX wurde aus XIV sowohl durch SOMMELET-Reaktion³⁶⁾ als auch nach der Methode von HASS und BENDER³⁷⁾ dargestellt. Letztere ergab ein noch unreines Rohprodukt in 41%iger Ausbeute. Nach der Reinigung kristallisierte XX in langen, weißen Nadeln in einer Ausbeute von 26 %. Bei der Synthese nach SOMMELET konnte das weiße Bis-Urotropiniumsalz aus XIV und Urotropin in fast quantitativer Ausbeute erhalten werden. Die Hydrolyse mit Wasser, die nach WOOD et al.³⁵⁾ für XIX wie für 4-Methoxyisophthalaldehyd zu den besten Ergebnissen führt, ergab lediglich mit 10%iger Ausbeute ein rosa gefärbtes Rohprodukt und ein Öl, aus dem durch Hydrolyse mit Essigsäure noch weitere 16 % XX zu gewinnen waren. Als günstigste Methode ist die SOMMELET-Reaktion bei Hydrolyse mit 50%iger Essigsäure anzusehen, bei der in 32%iger Ausbeute ein fast reines Rohprodukt anfällt. Die Sublimation im Vakuum verringert die Ausbeute lediglich auf 31 % und ergibt das reine XX. Das Massenspektrum (ber. Molgew. 194.2):

$\frac{m}{e} = 194$ (100 = Intensität), 193 (7), 179 (9), 166 (14), 165 (17), 151 (30), 95 (35) und das NMR-Spektrum (in $CDCl_3$): $\delta = 3.87$ (s, 3H, OCH_3); 4.03 (s, 3H, OCH_3); 7.61 (s, 2H, aromat. Protonen); 10.40 (s, 2H, CHO) bestätigen die Struktur von XX.

Zur Darstellung von 4.4'-Diformyl-2.2'.5.5'-tetramethoxystilben XXI (Tab. 3) wurde XVII mit überschüssigem NBS zu 4.4'-Dibrommethyl-2.2'.5.5'-tetramethoxystilben bromiert, das durch Umkristallisieren nicht völlig rein zu erhalten war (Ausbeute 29 %). Das Rohprodukt wurde in Chloroform zum orangegelben Bis-Urotropiniumsalz umgesetzt (83 %), das in Wasser mit violetter Fluoreszenz löslich ist. Die Hydrolyse des Salzes mit 50%iger Essigsäure führte in 44%iger Ausbeute zu XXI, das in gelben Kristallen anfiel. Die kräftige Fluoreszenz der gelben Lösungen von XXI erscheint leuchtend grün.

Das Massenspektrum (ber. Molgew. 356.4): $\frac{m}{e} = 356$ (100), 355 (2), 298 (3), 178 = $\frac{m}{2e}$ (3), 121 (10) und das NMR-Spektrum (in $CDCl_3$): $\delta = 3.93$ (s, 3H, OCH_3); 4.00 (s, 3H, OCH_3); 7.25 (s, 2H); 7.38 (s, 2H); 7.58 (s, 2H) aromat. und olefin. Protonen; 10,46 (s. 2H, CHO) beweisen die Struktur von XXI. Das Auftreten von 3 Singulets für die 4 aromatischen und 2 olefinischen Protonen zeigt ebenso wie die Dünnschichtchromatographie (DC), daß nur eine sterische Form vorliegt. Da XVII als Ausgangsprodukt für XXI in einer sterisch einheitlichen, stabilen Form bei einer Umlagerungsreaktion erhalten wird, wie NMR-Spektrum und DC beweisen und im IR-Spektrum von XVII wie von XXI eine scharfe Bande bei 970 K auftritt (C-H "out-of-plane"-Deformationsschwingung, charakteristisch für die trans-Anordnung³⁸) kann es sich bei XVII und XXI nur um die trans-Form handeln.

Der Versuch, 4-Formyl-4'-methyl-2.2'.5.5'-tetramethoxystilben XXII (Tab. 3) mit Hilfe der SOMMELET-Reaktion zu erhalten, mißlang, obwohl ein hellgelbes Urotropiniumsalz

(löslich in Wasser mit violetter Fluoreszenz) als Zwischenprodukt erhalten wurde. Jedoch wurde XXII als Nebenprodukt bei der Synthese von 1.4-Bis-(2.5-dimethoxy-4-methylstyryl)-2.5-dimethoxybenzol XXIII (Tab. 4) aus XIX und XII trotz eines Molverhältnisses von 1/2,2 beobachtet, sofern die WITTIG-Reaktion in Methanol durchgeführt wurde, wo XIX nur zum Teil in Lösung vorliegt. Da ohnehin stets eine gewisse Menge XXIII entstand, wurde schließlich ein Molverhältnis von XIX/XII wie 1/1,1 gewählt, um zu verhindern, daß im Reaktionsgemisch außerdem unumgesetztes XIX vorliegt. Durch chromatografische Trennung an Kieselgel und nachfolgende Umkristallisation aus Äthanol konnte XXII in gelben Kristallen mit 21%iger Ausbeute erhalten werden. In Lösung erscheint die Fluoreszenz von XXII grün, im UV-Licht (350 nm) bräunlich.

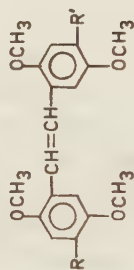
Das Massenspektrum (ber. Molgew. 342,4): $\frac{m}{e} = 342$ (100), 341 (1), 327 (2), 312 (4), 297 (2), 284 (2), 207 (3), 171 $\frac{m}{2e}$ (6), 135 (14) und das NMR-Spektrum (in $CDCl_3$): $\delta = 2.28$ (s, 3H, CH_3); 3.880 (s, 3H, OCH_3); 3.894 (s, 3H, OCH_3); 3.915 (s, 3H, OCH_3); 3.99 (s, 3H, OCH_3); 6.77 (s, 1H); 7.13 (s, 1H); 7.25 (s, 1H); 7.35 (s, 1H) aromat. Protonen; 7.43 (d, 1H, J = 16.5 Hz); 7.58 (d, 1H, J = 16.5 Hz) olefin. Protonen; 10.47 (s, 1H, CHO) beweisen die Struktur von XXII. NMR-Spektrum und DC zeigen das Vorliegen nur einer sterischen Form, die nach dem IR-Spektrum (scharfe Bande bei 970 K) und dem NMR-Spektrum (Kopplungskonstante der olefin. Protonen 16.5 Hz) als trans-Form anzusehen ist.

4.2.4. Synthese von Oligomeren durch WITTIG-Reaktion

2.2'.5.5'-Tetramethoxystilben XXIV (Tab. 3) mußte von KAUFFMANN und BURR³⁹⁾ in ihrer letzten Synthesestufe aus einer größeren Menge öligere Nebenprodukte isoliert werden, so daß die WITTIG-Reaktion von XVIII mit XI in Methanol bei einer Ausbeute von 57 % besser durchführbar ist. XXIV kristallisiert in hellgelben Nadeln und fluoresziert in Lösung blau-violett. Das Massenspektrum von XXIV (ber. Molgew. =

Tabelle 3

Charakterisierung der hergestellten Verbindungen der Formel



Verb. Nr.	R	R'	Schmp. (°C)	Molgew. ber.	Molgew. gef. a)	Farbe	$\lambda_{\max}$ (nm)	Analysenergebnisse			
								% C		% H	
								ber.	gef.	ber.	gef.
XXIV	H	H	97-98	300.4	300	hellgelb	352	71.98	72.00	6.71	6.54
XVII	CH ₃	CH ₃	162-63	328.4	328	hellgelb	357	-	-	-	-
XXII	CHO	CH ₃	165-66	342.4	342	gelb	401	70.16	70.27	6.48	6.28
XXI	CHO	CHO	222-24	356.4	356	gelb	413	67.41	67.34	5.66	5.98

a) Molpeak im Massenspektrogramm

300.4) ergibt: $\frac{m}{e} = 300$ (100), 285 (2), 270 (10), 255 (2), 254 (2), 150 $=\frac{m}{2e}$ (8), 135 (9), 121 (16) und das NMR-Spektrum (in $CDCl_3$): $\delta = 3.79$ (s, 12H, OCH_3); 6.78 bis 7,23 (6H, aromat. Protonen); 7.44 (s, 2H, olefin. Protonen).

Nach den im vorigen Kapitel bei der Darstellung des Aldehyds XXII beschriebenen Beobachtungen sollte sich bei der Synthese von XXIII die Bildung des halbseitigen Umsetzungsproduktes XXII aus XIX und XII verhindern und damit gleichzeitig eine bessere Ausbeute erzielen lassen, wenn der schwerlösliche Dialdehyd XIX bei der Umsetzung gelöst ist. Diese Annahme bestätigte sich darüber hinaus bei allen Reaktionen, bei denen die schwer löslichen Dialdehyde XIX bzw. XXI mit der doppelten molaren Menge Monophosphoniumsalz(XI, XII, XVI) umgesetzt wurden. Als Lösungsmittel erwies sich DMA, z.T. unter Zusatz von wenig Methanol, als brauchbar, wenn bei etwa 50° C gearbeitet wurde.

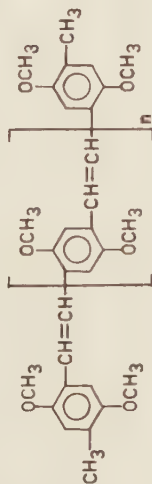
Der Vergleich zweier Ansätze für XXIII aus XIX und XII (im Molverhältnis 1/2,2) in reinem Methanol (a) bzw. in DMA (b) zeigte, daß das Rohprodukt b in größerer Menge anfiel (84 %) und XXII nicht mehr enthielt. Dagegen schmolz es deutlich niedriger als das mit XXII verunreinigte Rohprodukt a. Damit werden im Prinzip die Untersuchungen von SCHLOSSER und CHRISTMANN⁴⁰⁾ bestätigt, die den Einfluß verschiedener Lösungsmittel auf die WITTIG-Synthese von Propenylbenzol studierten. Das Rohprodukt b ließ sich in bekannter Weise durch 7-stündiges Kochen in trockenem Xylol mit wenig Jod vollständig in die all-trans-Form umlagern und ergab XXIII in gelben Kristallen mit einer Ausbeute von 76 %. In gleicher Weise wie XXIII wurde die 3-Kern-Verbindung 1.4-Bis-(2.5-dimethoxystyryl)-2.5-dimethoxybenzol XXV (Tab. 5) aus XIX und XI synthetisiert und in gelben Kristallen mit einer Ausbeute von 55 % erhalten. Das Massenspektrum von XXV (ber. Molgew. = 462.5) ergibt: $\frac{m}{e} = 462$ (100), 447 (<1), 432 (2), 417 (<1), 416 (<1), 402 (<1), 231 $=\frac{m}{2e}$ (7) und das NMR-Spektrum (in $CDCl_3$): $\delta = 3.85$ bis 3.95 (3s, 18H, OCH_3);

6.83 bis 7.27 (8H, aromat. Protonen); 7.49 (s, 4H, olefin. Protonen).

Analog XXIII ließ sich ferner die 4-Kern-Verbindung 4.4'-Bis-(2.5-dimethoxy-4-methylstyryl)-2.2'.5.5'-tetramethoxystilben XXVI (Tab. 4) sowohl aus XXI und XII als auch aus XXII und XVI in Form orangefarbener Kristalle mit 68 % bzw. 45 % Ausbeute darstellen.

Die 5-Kern-Verbindung 1.4-Bis-[4-(2.5-dimethoxy-4-methylstyryl)-2.5-dimethoxystyryl]-2.5-dimethoxybenzol XXVII (Tab.4) aus XIX und XVI zeigte bereits Farbvertiefung nach hellrot (Ausbeute 74 %) und der 6-Kern 4.4'-Bis-[4-(2.5-dimethoxy-4-methylstyryl)-2.5-dimethoxystyryl]-2.2'.5.5'-tetramethoxystilben XXVIII (Tab. 4) aus XXI und XVI fiel in Form sehr kleiner, roter Kristalle mit einer Ausbeute von 57 % an. Die Umlagerung der Verbindungen XXIII und XXVI-XXVIII in die all-trans-Form wurde dünnschichtchromatografisch kontrolliert und in allen Fällen im IR-Spektrum eine scharfe Bande bei 970 K beobachtet. Wegen der geringen Löslichkeit der Substanzen mußte auf NMR-Spektren verzichtet werden. Die Massenspektren zeigen für XXIII und XXVI-XXVII die berechneten Molpeaks, während XXVIII offensichtlich nicht mehr unzer setzt verdampfbar ist. Bemerkenswert ist das Auftreten von Peaks in den Spektren von XXVI-XXVIII, die den vorangegangenen Gliedern der hier behandelten homologen Reihe entsprechen, d.h. im Spektrum des 4-Kerns XXVI findet man Peaks bei $\frac{m}{e} = 490$ (3-Kern XXIII) und 328 (2-Kern XVII), für den 5-Kern XXVII tritt der Peak $\frac{m}{e} = 652$ (4-Kern XXVI) hinzu und für den 6-Kern XXVIII noch $\frac{m}{e} = 814$ (5-Kern XXVII), der bei XXVIII den höchsten nachweisbaren Peak darstellt, während $\frac{m}{e} = 490$ und 44 (CO_2) die größte Intensität besitzen. Bei XXVII hat ebenfalls $\frac{m}{e} = 490$ die größte Intensität, gefolgt von 652, während bei XXVI der Molpeak $\frac{m}{e} = 652$ weit aus am stärksten ist. Da sowohl aus der Synthese wie der DC zweifelsfrei die Abwesenheit dieser ganzen Reihe niedriger Homologer hervorgeht, dürfen wohl Spaltungen der Vinylen-Brücken verbunden mit Wasserstoffumlagerungen angenommen

Tabelle 4 Charakterisierung der hergestellten Verbindungen der Formel



Verb. Nr.	n	Schmp. (°C)	Molgew. a)		Farbe	λ_{max} (nm)	% C		% H		% OCH ₃	
			ber.	gef.			ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.
XVII	0	162-63	328.4	328	hellgelb	357	-	-	-	-	-	-
XXIII	1	242-43	490.6	490	gelb	406	73.45	73.21	6.99	7.11	37.96	38.09
XXVI	2	283-84	652.8	652	orange	433	73.60	73.29	6.79	6.82	38.03	38.00
XXVII	3	306-07	815.0	814	hellrot	436	73.69	73.67	6.68	6.54	38.08	37.88
XXVIII	4	326-28	977.2	Z	rot	439	73.75	72.70	6.60	6.66	38.11	38.34
XXIX A	x ^{b)}	>350 ^{c)}	-	-	rot	438 ^{d)}	74.06 ^{eh)}	73.91	6.21	6.09	38.27	38.49
XXIX B	x ^{b)}	>350 ^{c)}	-	-	rot	435 ^{d)}	74.06 ^{eh)}	73.95	6.21	5.94	38.27	38.02

a) Molpeak im Massenspektrogramm

b) Produkt enthält Aldehydendgruppen

c) Zersetzung bei längerem Erhitzen auf 300° C

d) Bei Zimmertemperatur in DMF löslicher Anteil

e) Berechnet für endgruppenfreies Polymeres

werden. Die beobachtete starke Fluoreszenz ändert sich von blau-violett (XVII) über bläulich-grün (XXIII) nach gelb-grün (XXVI-XXVIII). Die Intensität der Fluoreszenz sinkt verständlicherweise mit der Löslichkeit besonders bei XXVII und XXVIII.

4.2.5. Synthese von Polymeren durch WITTIG-Reaktion

Um ein den Oligomeren XXIII und XXVI-XXVIII entsprechendes Poly-2.5-dimethoxyphenylen-(1.4)-vinylen XXIX (Tab. 4) zu erhalten, wurden XIX und XV sowohl in Methanol XXIX A als auch in DMA XXIX B umgesetzt. Das rote Rohprodukt XXIX A wurde zur Reinigung mit Äthanol extrahiert. Danach wurde es mit Chloroform extrahierend umgefällt. Die Ausbeute betrug 68 %. Ein Teil der Substanz schmolz im Bereich zwischen 165° und 180° C. Eine zur dampfdruckosmometrischen Molekulargewichtsbestimmung ausreichend konzentrierte Lösung war nicht zu erhalten. Der Versuch, durch Jodbehandlung in Xylol zur all-trans-Form zu gelangen, veränderte XXIX A äußerlich nicht, doch verringerte sich die Löslichkeit, der Schmp. stieg auf $> 350^{\circ}$ C und die elektrische Leitfähigkeit nahm von $10^{-15} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ auf $3 \cdot 10^{-10} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ (bei 25° C gemessen) zu. Das orangefarbene Rohprodukt XXIX B (Ausbeute 62 %) schmolz nur zum Teil zwischen 150° und 170° C und sah nach der Umlagerung ebenfalls rot aus. Es wurde zur Reinigung mit Benzol extrahiert. Die elektrische Leitfähigkeit lag mit $4 \cdot 10^{-11} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ etwas unterhalb der für XXIX A gefundenen. Doch dürften sich XXIX A und XXIX B auf Grund des Aussehens, der Lage von λ_{max} des löslichen Anteils, des Zersetzungspunktes und des IR-Spektrums nur unwesentlich voneinander unterscheiden. Das IR-Spektrum zeigt eine Bande mittlerer Intensität bei 1675 K , die der Carbonylschwingung in XIX entspricht und damit auf Aldehyd-Endgruppen deutet. Der Versuch, im Massenspektrum zwischen $\frac{m}{e} = 300$ bis 700 Spaltstücke wie bei XXVI-XXVIII aufzufinden, hatte keinen Erfolg, da bis zum Zersetzungspunkt von XIX in dem untersuchten Bereich keine Peaks auftraten.

Ein zu dem 1.4-verknüpften XXIX isomeres Poly-2.5-dimethoxyphenylen-(1.3)-vinylen XXX (Tab. 4) ließ sich aus XX und XIII in Methanol synthetisieren. Das hellgelbe Rohprodukt lieferte mit Äthanol extrahiert Fraktion XXXa, Schmp. (teilweise) 110-120° C und mit Benzol extrahiert Fraktion XXXb, Schmp. (teilweise) 130-140° C. Die Ausbeute (XXX a+b) betrug 39 %. Die Umlagerung von XXX b mit Jod in Xylol führte ohne ersichtliche Farbänderung zu dem viel höher schmelzenden XXX c (fast vollständig zwischen 255-270° C). Die elektrische Leitfähigkeit von XXX b betrug $10^{-16} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, nach der Umlagerung war sie $10^{-13} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ (in beiden Fällen bei 130° C gemessen). Dies Verhalten war somit analog demjenigen von XXIX. Das mittlere Molekulargewicht von XXXa konnte im Dampfdruckosmometer in benzolischer Lösung zu 1640 bestimmt werden, wobei berücksichtigt werden muß, daß 7.9 % der Einwage in diesem Lösungsmittel ungelöst blieben und sicherlich Anteile mit höheren Molekulargewichten enthielten. Ohne Berücksichtigung von Endgruppen entspricht dieser Wert zehn 2.5-Dimethoxyphenylen-vinyl-Einheiten. Als Endgruppen kommen bei XXX wie schon bei XXIX Aldehydgruppen in Betracht, da im IR-Spektrum von XXX eine, allerdings nur schwache Bande bei 1690 K erscheint, die der Lage der Carbonylschwingung von XX entspricht.

Als molekulareinheitliche Modells substanz zu XXX wurde aus XX und XI 1.3-Bis-(2.5-dimethoxystyryl)-2.5-dimethoxybenzol XXXI (Tab. 5) dargestellt. Nach dem Umlagern des gelben, öligen Rohprodukts zur all-trans-Form in Xylol kristallisierte XXXI aus Äthanol in hellgelben Nadeln mit 59 % Ausbeute. Im Massenspektrum (ber. Molgew. = 462.5) ist der Molpeak beherrschend: $\frac{m}{e} = 462$ (100), 447 (3), 432 (2), 231 = $\frac{m}{2e}$ (7). Das NMR-Spektrum (in CDCl_3) zeigt: $\delta = 3.79$ bis 3.91 (4s, 18H, OCH_3); 6.86 bis 7.29 (8H, aromat. Protonen); 7.49 (s, 4H, olefin. Protonen). In Lösung fluoresziert XXXI blau-violett.

Es erwies sich als ungünstig, bei den Synthesen von XXXI und dem isomeren 1.4-verknüpften XXV die funktionellen Gruppen der Synthese-Komponenten zu vertauschen, indem man nicht wie beschrieben die Dialdehyde XX und XIX mit dem Monophosphoniumsalz XI, sondern die Bis-Phosphoniumsalze XIII und XV mit dem Monoaldehyd XVIII umsetzt, da hierbei ölige Nebenprodukte auftraten.

4.3. Umsetzungen der 2.5-Dimethoxyphenylen-vinylene

4.3.1. Hydrierung der Vinyl- zu Äthylenbrücken

Während sich die 2-Kern-Verbindungen XXIV bzw. XVII leicht katalytisch (Pd auf Kohle) zu den bereits bekannten 1.2-Bis-(2.5-dimethoxyphenyl)-äthan^{27) 41)} bzw. 1.2-Bis-(2.5-dimethoxy-4-methylphenyl)-äthan⁴²⁾ hydrieren ließen, konnte bei den 3-Kern-Verbindungen XXXI und XXV unter gleichen Bedingungen praktisch keine Wasserstoffaufnahme beobachtet werden. Andererseits ließ sich mit mäßiger Ausbeute Brom (in Chloroform) an die Doppelbindungen von XXXI, XXV und XXIII addieren zu den entsprechenden Tetrabromaddukten XL, XLI und XLII, die offensichtlich sterisch nicht einheitlich aufgebaut sind. Erst unter weit schärferen Bedingungen (200° C, 130 atm Wasserstoff) ließen sich XXXI, XXV und XXIII vollständig in Essigester mit käuflichem Pd-Kohle-Katalysator hydrieren zu den weißen, kristallinen 1.3-Bis-[2-(2.5-dimethoxyphenyl)-äthyl]-2.5-dimethoxybenzol XXXII (Tab. 5) mit 54 % Ausbeute, 1.4-Bis-[2-(2.5-dimethoxyphenyl)-äthyl]-2.5-dimethoxybenzol XXXIII (Tab. 5) mit 86 % Ausbeute und 1.4-Bis-[2-(2.5-dimethoxy-4-methylphenyl)-äthyl]-2.5-dimethoxybenzol XXXIV (Tab. 5) mit 88 % Ausbeute.

Der Vergleich der Massenspektren von XXXII (ber. Molgew. =

466.6): $\frac{m}{e} = 466$ (100), 315 (2), 233 = $\frac{m}{2e}$ (4), 165 (15), 151 (30), 121 (14), 91 (5) und dem Isomeren XXXIII: $\frac{m}{e} = 466$ (100), 315 (13), 233 = $\frac{m}{2e}$ (2), 165 (3), 151 (30), 121 (13), 91 (5) ergibt neben den gleichen charakteristischen Bruchstücken insofern Verschiedenheit, als für XXXII zwischen $\frac{m}{e} = 165$ bis 315 noch zahlreiche Peaks geringer Intensität erscheinen, die bei XXXIII fehlen. Das Massenspektrum von XXXIV (ber. Molgew. 494.6) zeigt verhältnismäßig wenige Peaks und eine gesteigerte Spaltungstendenz gegenüber XXXIII: $\frac{m}{e} = 494$ (34), 329 (9), 247 = $\frac{m}{2e}$ (1), 179 (4), 165 (100), 135 (35), 91 (10).

Bei den NMR-Spektren der drei Verbindungen fällt besonders ins Auge, daß die Protonen der gesättigten Äthylen-Brücken nicht koppeln, sondern als scharfe Singulettts erscheinen. XXXII (in $CDCl_3$): $\delta = 2.91$ (s, 8H, $\underline{CH_2}$); 3.74 bis 3.81 (18H, OCH_3); 6.63 bis 6.78 (8H, aromat. Protonen). XXXIII (in $CDCl_3$): $\delta = 2.87$ (s, 8H, $\underline{CH_2}$); 3.75 bis 3.77 (18H, OCH_3); 6.61 bis 6.72 (8H, aromat. Protonen). XXXIV (in $CDCl_3$): $\delta = 2.21$ (s, 6H, $\underline{CH_3}$); 2.85 (s, 8H, $\underline{CH_2}$); 3.74 bis 3.78 (18H, OCH_3); 6.61 bis 6.71 (6H, aromat. Protonen). Im IR-Spektrum aller drei Verbindungen verschwindet die starke Bande bei 970 K (bei XXXIII erscheint an dieser Stelle eine sehr schwache Bande). XXXII bis XXXIV zeigen keine Fluoreszenz mehr.

4.3.2. Entmethylierung der Verbindungen mit Vinyl- und Äthylenbrücken

Die Entmethylierung von XXXII-XXXIV mit Pyridinhydrochlorid⁴³⁾ unter Stickstoff führte zu 1.3-Bis-[2-(2.5-dihydroxyphenyl)-äthyl]-2.5-dihydroxybenzol XXXV (Tab. 5), 1.4-Bis-[2-(2.5-dihydroxyphenyl)-äthyl]-2.5-dihydroxybenzol XXXVI (Tab. 5) und 1.4-Bis-[2-(2.5-dihydroxy-4-methylphenyl)-äthyl]-2.5-dihydroxybenzol XXXVII (Tab. 5). Die Rohprodukte wurden in

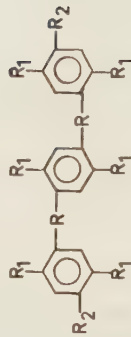
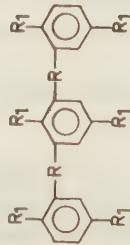
Tabelle 5

Charakterisierung von Poly-2,5-dimethoxyphenylen-(1,3)-vinylen (XXX) sowie der 3-Kern-Verb. mit

1.3-Verknüpfung

und

1.4-Verknüpfung



Verb. Nr.	Verknüpfung	R	R ₁	R ₂	Schmp. (°C)	Molgew.		Farbe	$\lambda_{\max}$ (nm)	Analyseergebnisse			
						ber.	gef. a)			%C ber.	%H ber.	%OCH ₃ ber.	gef.
XXX a	-				110-20 (z.T.)		1640 ^{b)}	hellgelb	-	74.06 ^{c)}	6.21	38.27	
b	-				130-40 (z.T.)			hellgelb	-	74.02	6.34	38.21	
c	-				255-70			hellgelb	368	74.06 ^{c)}	6.21	38.27	
										74.07	6.34	38.38	
XXXI	1.3	CH=CH	OCH ₃	-	146-47	462.5	462	hellgelb	360	-	-	-	-
XXV	1.4	CH=CH	OCH ₃	H	192-93	462.5	462	gelb	401	72.71	6.54	40.26	
XXIII	1.4	CH=CH	OCH ₃	CH ₃	242-43	490.6	490	gelb	406	72.68	6.78	40.12	
										73.45	6.99	37.96	
										73.21	7.11	38.09	

Fortsetzung Tabelle 5

Verb. Nr.	Verknüpfung	R	R ₁	R ₂	Schmp. (°C)	Molgew.		Farbe	λ_{max} (nm)	%C		%OH		%OCH ₃	
						ber.	gef. a)			ber. gef.	ber. gef.	ber. gef.	ber. gef.	ber. gef.	ber. gef.
XXXII	1.3	CH ₂ -CH ₂	OCH ₃	-	52-53	466.6	466	weiß	-	72.08	7.35	39.91	72.27	6.98	40.02
XXXIII	1.4	CH ₂ -CH ₂	OCH ₃	H	143-45	466.6	466	weiß	-	72.08	7.35	39.91	72.12	7.04	39.67
XXXIV	1.4	CH ₂ -CH ₂	OCH ₃	CH ₃	154-55	494.6	494	weiß	-	72.85	7.74	37.65	72.59	7.90	37.32
XXXV	1.3	CH ₂ -CH ₂	OH	-	233.5-36 Z	382.4	-	weiß	-	69.10	5.80	-	69.59	6.02	-
XXXVI	1.4	CH ₂ -CH ₂	OH	H	271-74 Z	382.4	-	weiß	-	69.10	5.80	-	69.26	5.84	-
XXXVII	1.4	CH ₂ -CH ₂	OH	CH ₃	310-12 Z	410.5	-	weiß	-	70.23	6.38	-	69.93	6.68	-
XXXVIII	1.4	CH=CH	OH	CH ₃	>350 ^{d)}	406.4	-	grün-gelb	-	70.92	5.46	-	71.04	5.07	-

a) Molpeak im Massenspektrogramm

b) Bestimmt im Dampfdruckosmometer

c) Berechnet für endgruppenfreies Polymeres

d) Zersetzung bei längerem Erhitzen auf 300° C.

fast quantitativer Ausbeute erhalten. Die weißen Substanzen färben sich an der Luft allmählich leicht bräunlich und lösen sich in Natronlauge unter sofortiger Braunfärbung. Im Gegensatz zu den ursprünglichen Methoxyverbindungen XXXII und XXXIII sind XXXV und XXXVI in Chloroform sehr schwer löslich, während die Löslichkeit in Methanol deutlich zugenommen hat. XXXVII ist bei Zimmertemperatur auch in Methanol sehr schwer löslich. Im IR-Spektrum von XXXV-XXXVII wurde das Verschwinden der sehr starken Bande bei 1050 K (C-O-Valenzschwingung in ArO-CH_3) sowie der mittlerer Intensität bei 2840 K (C-H-Valenzschwingung in ArO-CH_3) beobachtet. Der Versuch, von XXXVI ein Massenspektrum aufzunehmen, scheiterte an der zu geringen Flüchtigkeit der Substanz unterhalb ihres Zersetzungspunktes. Wegen der geringen Löslichkeit von XXXVI zeigte das NMR-Spektrum [in $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$] nur schlechte Auflösung, es entsprach jedoch der angenommenen Struktur.

Bei der Entmethylierung von XXXI und XXV konnten bisher keine analysenreinen, völlig entmethylierten Produkte isoliert werden, während bei XXIII ein grünlich-gelbes Rohprodukt in 48%iger Ausbeute anfiel, das nach Umkristallisieren aus viel 20%igem Äthanol trotz Zusatz von Natriumdithionit ein braunes Kristallisat ergab (11 % Ausbeute). Das wegen der geringen Löslichkeit nur schlecht aufgelöste NMR-Spektrum in $[(\text{CD}_3)_2\text{SO}]$ läßt kein Vorhandensein von Methoxygruppen mehr erkennen. Ebenso fehlen im IR-Spektrum die Banden bei 1050 K und 2840 K. In viel Methanol löst sich die Substanz mit bräunlich-gelber Farbe und zeigt grün-blaue Fluoreszenz.

An der Luft färbt sich das 1.4-Bis-(2.5-dihydroxy-4-methylstyryl)-2.5-dihydroxybenzol XXXVIII (Tab. 5) schnell schwarz-braun, so daß die Elementaranalyse einen um 0,39 % zu niedrigen Wasserstoffwert gegenüber dem berechneten ergab.

Die Entmethylierung von XXIV führte mit nur ca. 5 % Ausbeute d.Th. zu dem gelben 2.2'.5.5'-Tetrahydroxystilben XXXIX (Tab. 7). Die Reaktion bereitete Schwierigkeiten. Obwohl noch unvollständig entmethylierte Substanz vorhanden war, begannen sich bereits Zersetzungsprodukte von XXXIX zu bilden.

Da nach dem Eingießen der Reaktionsmischung in Natriumdisulfid enthaltendes Wasser nur eine Trübung auftrat, mußte ausgeäthert werden, wobei die Verunreinigungen ebenfalls extrahiert wurden. Dadurch mußte das Rohprodukt mehrfach umkristallisiert werden, wobei zuerst die in Wasser schwerer löslichen Verunreinigungen, anfangs ölig, ausfielen. Im Massenspektrum von XXXIX erschienen Peaks bei $\frac{m}{e} = 244$ (Molpeak), 242 (stärkster Peak des Spektrums), 240. Die Intensität von $\frac{m}{e} = 244$ sank mit der Zeit zugunsten von $\frac{m}{e} = 240$, während $\frac{m}{e} = 242$ ungefähr konstant blieb. Die Signale der Protonen aus den Hydroxygruppen lagen im NMR-Spektrum bei $\delta \sim 7,7$ und $7,9$ [aufgenommen in $(CD_3)_2CO$].

4.4. Darstellung und Umsetzung der Verbindungen mit Äthynlenbrücke

4.4.1. Synthesen von 2.2'.5.5'-Tetramethoxy-4.4'-dimethyltolan und 2.2'.5.5'-Tetramethoxytolan

Wie schon bei den 3-Kern-Verbindungen XXXI, XXV und XXIII gelang auch bei den in Chloroform gelösten Stilbenen XVII und XXIV die Anlagerung von Brom an die Vinylenbrücken. Die fast weißen Dibromaddukte 1.2-Bis-(2.5-dimethoxy-4-methylphenyl)-1.2-dibromäthan XLIII (Tab. 6) und 1.2-Bis-(2.5-dimethoxyphenyl)-1.2-dibromäthan XLIV (Tab. 6) konnten mit 79 % bzw. 47 % d.Th. erhalten werden. Das beobachtete Schmelzverhalten und vor allem die NMR-Spektren (in $CDCl_3$) von XLIII und XLIV zeigten, daß die anfallenden Produkte sterisch nicht einheitlich aufgebaut sein können. Bei XLIII beträgt das Verhältnis der beiden Formen etwa 5/2, während es bei XLIV viel größer ist, wobei jedoch einschränkend die geringere Ausbeute beachtet werden muß. Versuche, die verschiedenen sterischen Formen zu trennen, wurden nicht unternommen. Beim Erhitzen der Lösungen von XLIII oder XLIV auf höhere Temperatur, etwa beim Umkristallisieren in Xylol, begann sich unter Dunkelfärbung der Lösung Bromwasserstoff abzuspalten. Deshalb sollten durch Zusatz einer geeigneten Base unter zweimaliger Bromwasserstoffabspaltung aus XLIII 2.2'.5.5'-

Tetramethoxy-4.4'-dimethyltolan XLV (Tab. 6) und aus XLIV 2.2'.5.5'-Tetramethoxytolan XLVI (Tab. 6) hergestellt werden (Reaktionsübersicht 1). Untersucht wurde der Einsatz folgender Basen. Chinolin führte zu einem roten, öligen Gemisch vieler Komponenten. Natriumamid in flüssigem Ammoniak ergab keine Umsetzung. Mit Kalium-tert.-butylat in tert.-Butanol oder Kaliumhydroxyd in Triglykol verlief die Reaktion zwar im gewünschten Sinne, doch lieferte das von G.DREFAHL und G.PLÖTNER⁴⁴⁾ eingeführte System Kaliumhydroxyd/n-Butanol bessere Ausbeuten. Dabei erwies es sich als vorteilhaft, die von den Autoren angegebene Reaktionszeit von 3-4 Stunden auf 1/2 Stunde zu verkürzen. Nach dieser Behandlung fiel XLV als gelbes Rohprodukt an, das in der DC fünf Flecke zeigte. Die beiden Flecke mit den kleinsten R_F -Werten sowie derjenige mit dem größten R_F -Wert waren geringfügigen Verunreinigungen zuzuordnen. Die beiden übrigen Flecke entsprachen dem Hauptprodukt XLV (geringerer R_F -Wert, dunkel-violette Fluoreszenz bei 350 nm) und dem als Nebenprodukt entstandenem Stilben XVII (größerer R_F -Wert, leuchtend blaue Fluoreszenz bei 350 nm). Die Bildung von entsprechenden Stilbenen bei der Herstellung von Tolanen aus 1.2-Dibromäthanen wurde schon häufiger beobachtet⁴⁵⁾. Umkristallisieren des Rohproduktes XLV aus überschüssigem Äthanol führte zu einem fast weißen XLV vom Schmp. 141-44° C, das jedoch alle Verunreinigungen noch in geringem Maße enthielt. Um zu dem völlig reinen Tolan XLV zu gelangen, mußte das Rohprodukt an Kieselgel chromatografiert werden. XLV wurde danach aus Äthanol in weißen Nadeln vom Schmp. 145-46° C mit 38 % Ausbeute d.Th. erhalten. Im IR-Spektrum von XLV trat erwartungsgemäß keine $C\equiv C$ -Valenzschwingung auf.

Das Massenspektrum von XLV: $\frac{m}{e} = 326$ (100), 325 (6), 311 (9), 296 (9), 295 (4), 281 (5), 279 (2), $163 = \frac{m}{2e}$ (6) und das NMR-Spektrum (in $CDCl_3$): $\delta = 2,22$ (s, 6H, $\underline{CH_3}$); 3,79 (s, 6H, $\underline{OCH_3}$); 3,88 (s, 6H, $\underline{OCH_3}$); 6,71 (s, 2H, aromat. Protonen); 6,98 (s, 2H, aromat. Protonen) beweisen die Struktur.

Ganz analog wurde durch zweimalige Bromwasserstoffabspaltung aus XLIV das Tolan XLVI hergestellt und gereinigt. Die Ausbeute betrug 45 % d. Th. und der Schmp. der reinen Verbindung lag bei 131-132° C. Das Massenspektrum: $\frac{m}{e} = 298$ (100), 297 (4), 283 (10), 268 (7), 267 (4), 253 (3), 251 (4), $149 = \frac{m}{2e}$ (4) und das NMR-Spektrum (in $CDCl_3$): $\delta = 3,81$ (s, 6H, OCH_3); 3,92 (s, 6H, OCH_3); 6,83 bis 7,15 (6H, aromat. Protonen) bestätigen die Struktur von XLVI.

Um die bei dem soeben beschriebenen Syntheseweg notwendige chromatografische Reinigung der Tolane zu umgehen, wurde zur Darstellung von XLV die von G.H.COLEMAN, W.H.HOLST und ⁴⁶⁾ R.D.MAXWELL angegebene Methode zur Tolanherstellung herangezogen (Reaktionsübersicht 1). Dazu wurde Dibromacetal⁴⁷⁾ mit 2.5-Dimethoxytoluol unter Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure kondensiert zu 1.1-Bis-(2.5-dimethoxy-4-methylphenyl)-2.2-dibromäthan XLVII (Tab. 6). Diese Kondensationsreaktion verläuft nicht ganz so leicht wie die analoge mit Bromacetal³²⁾, so daß es sich als besser erwies, nicht mit Eisessig verdünnte sondern reine konzentrierte Schwefelsäure zur Reaktionsmischung zu tropfen. Die Reaktionstemperatur wurde zwischen 18° und 25° C gehalten. Bei höherer Temperatur begann sich die Reaktionsmischung grün zu färben, was auf die Bildung unerwünschter Produkte deutet. XLVII konnte so in weißen Kristallen mit 41 % Ausbeute d.Th. erhalten werden.

Das Massenspektrum: $\frac{m}{e} = 486$ (6), 328 (100), 315 (25), 312 (16), 298 (11), 297 (9), 165 (40), $164 = \frac{m}{2e}$ (14), $156 = \frac{m}{2e}$ (6), 135 (44) und das NMR-Spektrum (in $CDCl_3$): $\delta = 2,17$ (s, 6H, CH_3); 3,77 (s, 6H, OCH_3); 3,82 (s, 6H, OCH_3); 5,31 (d, 1H, $J = 10,5$ Hz); 6,75 (d, 1H, $J = 10,5$ Hz); 6,67 (s, 2H, aromat. Protonen); 7,00 (s, 2H, aromat. Protonen) bestätigen die Struktur von XLVII.

Aus XLVII sollte nach zweimaliger Bromwasserstoffabspaltung unter Fritsch-Buttenberg-Wiechell-Umlagerung das Tolan XLV entstehen. Dazu wurde eine ätherische Lösung von XLVII

in eine Suspension von Kaliumamid in flüssigem Ammoniak getropft. Die DC zeigte, daß bei der Reaktion zwei Hauptprodukte entstanden, jedoch die Ausgangssubstanz XLVII und das Stilben XVII nicht vorhanden waren. Das erste Produkt mit dem kleineren R_F -Wert war das gewünschte Tolan XLV, während das zweite mit dem größeren R_F -Wert (fast gleich demjenigen des Stilbens XVII, jedoch dunkel-violette Fluoreszenz bei 350 nm) auf Grund der Analyse und der folgenden Spektren als 1.1-Bis-(2.5-dimethoxy-4-methylphenyl)-2-bromäthen XLVIII (Tab. 6) identifiziert werden konnte. Das Massenspektrum: $\frac{m}{e}$ = 406 (100), 312 (90), 297 (26), 296 (3), 295 (4), 203 = $\frac{m}{2e}$ (8), 165 (54), 156 = $\frac{m}{2e}$ (21), 135 (24) und das NMR-Spektrum (in $CDCl_3$): δ = 2,19 (s, 3H, CH_3); 2,25 (s, 3H, CH_3); 3,66 bis 3,77 (3s, 12H, OCH_3); 6,61 bis 6,97 (5H, aromat. und olefin. Protonen) stehen mit der angegebenen Struktur des weißen, kristallinen XLVIII in Einklang.

Das Reaktionsgemisch, bestehend aus XLV und XLVIII, wurde erneut mit überschüssigem Kaliumamid behandelt, um XLVIII ebenfalls in das Tolan XLV zu verwandeln. Das Ergebnis blieb unbefriedigend, da nach dem Umkristallisieren aus Äthanol ein gelbes Rohprodukt vom Schmp. 142-45° C mit nur 21 % Ausbeute d.Th. anfiel. Die gelbe Verunreinigung ließ sich durch Umkristallisieren nur allmählich entfernen. Auf Grund ihres kleinen R_F -Wertes dürfte die chromatografische Trennung zwar ohne weiteres gelingen, doch bietet dadurch die Methode von COLEMAN keine Vorteile mehr gegenüber der zuerst beschriebenen. Der Versuch, XLVII in THF gelöst mit noch größerem Überschuß an Kaliumamid/Ammoniak umzusetzen, fiel ebenfalls nicht günstiger aus.

4.4.2. Versuche zur Entmethylierung der Methoxytolane

Die bei den Entmethylierungsversuchen der Stilbene XVII und XXIV gesammelten Erfahrungen sollten im wesentlichen auch für die Tolane XLV und XLVI gelten. So hatte die Um-

setzung von XVII mit Bromwasserstoff in Eisessig mit und ohne Zusatz von wenig Jodwasserstoff rote, ölige Produkte ergeben, während Bortribromid in trockenem Benzol zwar zu einem völlig entmethylierten jedoch borhaltigen Reaktionsprodukt führte. Da bei der von H.-J.FÖRSTER und G.MANECKE⁴⁸⁾ durchgeführten Entmethylierung von 3.3'.4.4'.6.6'-Hexamethyl-2.2.-5.5'-tetramethoxystilben mit Bortribromid ebenfalls eine Bor enthaltende Substanz entstand, erfolgt der Angriff des überschüssigen Bortribromids offensichtlich an der Vinylenbrücke und wäre auch für die Äthinylenbrücke zu erwarten. Das steht in Übereinstimmung mit neueren Untersuchungen von J.TRPIN und B.G.ZUPANCIC⁴⁹⁾, die sich ausführlich mit der Synthese von 4.4'-Dihydroxytolan beschäftigten. Neben den oben erwähnten Entmethylierungsmitteln prüften sie noch weitere ohne Erfolg, wobei stets die reaktionsfähige Dreifachbindung angegriffen wurde. Allein mit Methylmagnesiumjodid gelang es ihnen, aus 4.4'-Dimethoxytolan ohne zu weit gehende Nebenreaktionen das 4.4'-Dihydroxytolan zu erhalten. Die Umsetzung von XLV mit Methylmagnesiumjodid führte jedoch zu einem braunen Öl, aus dem sich in geringer Menge eine feste, braune Substanz vom Schmp. 80-85° C isolieren ließ. Das NMR-Spektrum zeigte, daß die Entmethylierung unvollständig verlaufen war.

Da sich Pyridinhydrochlorid bei der Entmethylierung der Stilbene bewährt hatte, wurde trotz des negativen Ergebnisses von TRPIN und ZUPANCIC⁴⁹⁾ bei 4.4'-Dimethoxytolan eine Umsetzung mit XLV versucht. Die Reaktionsmischung färbte sich dabei nur schwach bräunlich und ergab ein fast weißes Produkt mit 88 % Ausbeute d.Th., welches sich durch Sublimation i.Vak. oder besser durch Umkristallisieren aus Athanol/Wasser unter Zusatz von Natriumdithionit reinigen ließ. Die Elementaranalyse stimmte mit den für 2.2'.5.5'-Tetrahydroxy-4.4'-dimethyltolan berechneten Werten überein. Das Massenspektrum:

Reaktionsübersicht 1

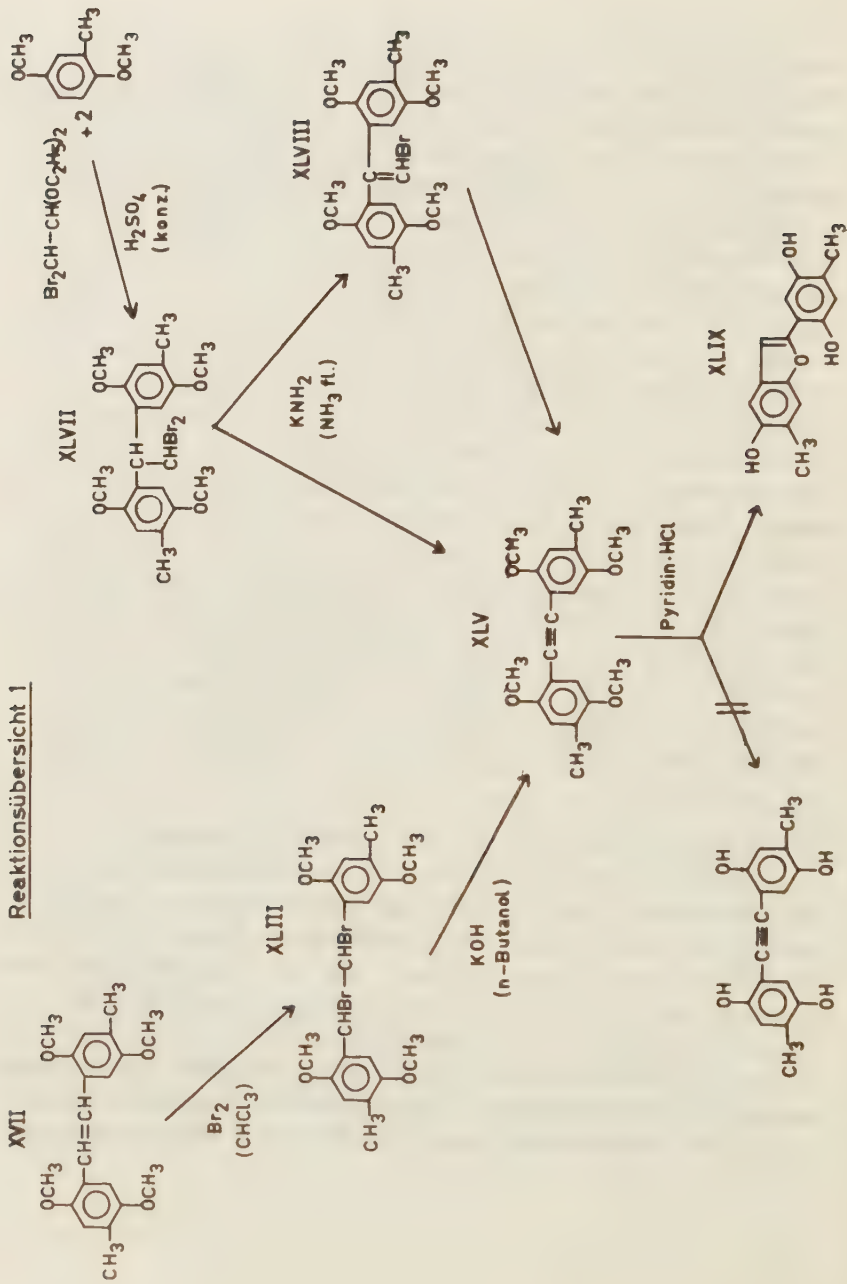


Tabelle 6

Charakterisierung der in Abschnitt 4.4.1. und 4.4.2. erhaltenen Verbindungen

(Formeln siehe Reaktionsübersicht 1)

Verb. Nr.	Molgew. a)		Schmp. (°C)	% C		%H		%Br	
	ber.	gef.		ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.
XLIII	488,2	-	ca. 169-72Z ^{b)}	-	-	-	-	32,74	32,82
XLIV	460,2	-	" 179-82Z ^{b)}	-	-	-	-	34,73	34,81
XLV	326,4	326	145-46	73,60	73,75	6,79	6,65	-	-
XLVI	298,3	298	131-32	72,47	72,48	6,08	6,22	-	-
XLVII	488,2	486	111-12	49,20	49,29	4,95	4,90	32,74	32,42
XLVIII	407,3	406	115-16	58,98	58,78	5,69	5,43	19,62	19,51
XLIX	270,3	270	232-33Z	71,10	71,26	5,22	5,40	-	-
L	242,2	242	207-08Z	69,42	69,67	4,16	4,37	-	-

a) Molpeak im Massenspektrogramm

b) Substanz sterisch nicht einheitlich

$\frac{m}{e} = 270$ (100), 269 (ca. 23), 268 (ca. 50), 267 (ca. 4), 253 (3), 241 (20), 240 (8), 227 (24), 201 (19), 172 (25), $135 = \frac{m}{2e}$ (17), 115 (21) zeigte zwar den berechneten Molpeak bei $\frac{m}{e} = 270$ und einen starken Peak bei $\frac{m}{e} = 268$ (M -2) aber keinen bei $\frac{m}{e} = 266$ (M -4), wie für ein Bishydrochinon zu erwarten wäre. Die Substanz ließ sich, für ein Bishydrochinon etwas überraschend, befriedigend sublimieren, wobei ein geringer gelber Beschlag auftrat, und hatte im Gegensatz zu den Verhältnissen bei den Methoxyverbindungen in der DC einen deutlich größeren R_F -Wert als das 2.2'.5.5'-Tetrahydroxy-4.4'-dimethylstilben.⁵⁰⁾ Das NMR-Spektrum [in $(CD_3)_2CO$]: $\delta = 2,19$ (s, 3H, $\underline{CH_3}$); 2,31 (s, 3H, $\underline{CH_3}$); 6,76 (1H); 6,95 (1H); 7,18 (2H); 7,35 (1H) aromat. Protonen; 7,64 (1H); 7,87 (1H); 8,30 (1H) austauschbare Hydroxylprotonen, klärte schließlich, daß ein Isomeres durch Ringschlußreaktion einer 2-Hydroxy-Gruppe mit der Äthinylenbrücke entstanden war. Die Möglichkeit der Bildung eines Vierringes gegenüber der eines aromatischen Fünfringes kann praktisch ausgeschlossen werden, so daß das Entmethylierungsprodukt von XLV mit Pyridinhydrochlorid als 2-(2.5-Dihydroxy-4-methylphenyl)-5-hydroxy-6-methylbenzofuran XLIX (Tab. 6) anzusehen ist. Ob Pyridinhydrochlorid bei der Ringschlußreaktion lediglich protonierend wirkt oder intermediär Chlorwasserstoff an die Dreifachbindung angelagert wird, wurde nicht untersucht.

Analog konnte aus dem Tolan XLVI durch Entmethylierung mit Pyridinhydrochlorid 2-(2.5-Dihydroxyphenyl)-5-hydroxybenzofuran L (Tab. 6) mit 53 % Ausbeute d.Th. erhalten werden. Beim Sublimieren von L trat kein gelber Beschlag auf, doch war auch hier der Reinigungseffekt durch Umkristallisieren größer. Das Massenspektrum: $\frac{m}{e} = 242$ (ca. 75), 241 (ca. 20), 240 (100), 239 (ca. 2), 213 (15), 212 (6), 158 (35), $121 = \frac{m}{2e}$ (3) und das NMR-Spektrum [in $(CD_3)_2CO$]: $\delta = 6,6$ bis 7,5 (7H) aromat. Protonen; 7,92 (1H); 8,07 (1H); 8,77 (1H) austauschbare Hydroxylprotonen beweisen die Struktur von L.

Damit vermittelt die beschriebene Reaktion einen interessanten Zugang zu substituierten 2-Phenylbenzofuranen auf dem Wege über entsprechende Methoxytolane.

4.4.3. Anderweitige Syntheseversuche der Hydroxytolane

Da sich die Konzeption nicht bewährt hatte, nach dem Aufbau der $C\equiv C$ -Dreifachbindung als letzten Schritt eine Entmethylierung folgen zu lassen, mußte diese Reaktion vorgezogen werden. Im allgemeinen kann auf die Verätherung bei den ersten, meist unter drastischen Bedingungen verlaufenden Synthesestufen nicht verzichtet werden, da andere Schutzgruppen abgespalten werden und Hydroxygruppen viele Reaktionen nicht zulassen bzw. in andere Richtung lenken. Als Beispiel sei der orientierende Versuch erwähnt, Toluhydrochinon mit dem leichter reagierenden Bromacetal statt des für die Tolansynthese nach Coleman wichtigen Dibromacetals zu kondensieren. Es entstand nicht das gewünschte 1.1-Bis-(2.5-dihydroxy-4-methylphenyl)-2-bromäthan sondern hauptsächlich ein Produkt mit deutlich höherem Kohlenstoffgehalt und einem um 18 Masseneinheiten zu kleinem Molekulargewicht. Anscheinend war durch Wasserabspaltung bevorzugt das entsprechende Xanthen entstanden.

Um doch noch zum 2.2'.5.5'-Tetrahydroxy-4.4'-dimethyltolan zu gelangen, sollte 2.2'.5.5'-Tetramethoxy-4.4'-dimethylbenzil hergestellt und entmethyliert werden, um anschließend mit geschützten Hydroxygruppen nach der Methode von Curtius über die Oxydation des Bis-hydrazons das Tolan zu erhalten.

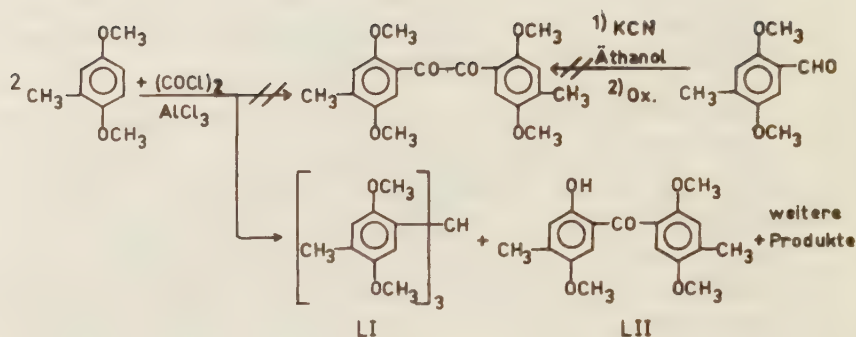


Tabelle 7 Charakterisierung der Verbindungen aus Abschnitt 4.4.3. sowie von 2.2'.5.5'-Tetrahydroxystilben XXXIX

Verb. Nr.	Molgew.		Schmp. ($^{\circ}\text{C}$)	Analysergebnisse			
	ber.	gef. a)		%C		%H	
				ber.	gef.	ber.	gef.
LI	466.6	466	191-92	72.08	72.16	7,35	7,28
LII	316.4	316	139-40	68,34	68,42	6,37	6,57
LIII	274.2	274	239-41Z ^{b)}	61.32	59.60	3.68	3.46
XXXIX	244.3	244	246-48Z	68.85	68.05	4.95	4.99

a) Molpeak im Massenspektrogramm

b) Substanz enthält noch Bor

Eine Benzoinkondensation von 2.5-Dimethoxy-4-methylbenzaldehyd⁵¹⁾ konnte jedoch nicht erreicht werden. Der Aldehyd, der sich abweichend von dem in der Literatur beschriebenen Wege aus 2.5-Dimethoxy-4-methylbenzylchlorid²⁸⁾ durch Sommelet-Reaktion herstellen ließ, wurde unverändert zurückgewonnen.

Auch der zweite Weg, das gewünschte Benzil durch Friedel-Crafts-Reaktion zwischen 2.5-Dimethoxytoluol und Oxalylchlorid unter Einwirkung von Aluminiumchlorid in 1.2-Dichloräthan analog 2.2'.4.4'-Tetramethoxybenzil⁵²⁾ zu erhalten, versagte. Die Reaktionsergebnisse waren schlecht reproduzierbar. Beim ersten Ansatz konnte aus dem orangefarbenen öligen Reaktionsgemisch nur eine weiße, anfangs geringfügig verunreinigte Substanz zur Kristallisation gebracht werden, die sich auf Grund der Elementaranalyse und der folgenden Spektren überraschend als Tris-(2.5-dimethoxy-4-methylphenyl)-methan LI (Tab.7) erwies. Massenspektrum: $\frac{m}{e}$ = 466 (100), 465 (2), 451 (2), 436 (7), 435 (18), 421 (<1), 419 (1), 233 = $\frac{m}{2e}$ (4), 165 (20), 151 (4), 135 (11). NMR-Spektrum (in CDCl₃): δ = 2,17 (s, 9H, CH₃); 3,53 (s, 9H, OCH₃); 3,58 (s, 9H, OCH₃); 6,29 (s, 1H, CH); 6,37 (s, 3H); 6,65 (s, 3H) aromat. Protonen. Im IR-Spektrum erschien keine Carbonylschwingung. Bei einer Wiederholung der Reaktion unter fast gleichen Bedingungen wurde ein Gemisch von weißen und gelben Kristallen erhalten. Die in Äthanol schwerer lösliche weiße Fraktion bestand aus LI und einer weiteren Substanz, die nicht näher untersucht wurde, da das gewünschte Benzil zumindest schwach gelb aussehen sollte. Die leuchtend gelbe Substanz konnte mit Hilfe der Elementaranalyse und der folgenden Spektren als 2-Hydroxy-2'.5.5'-trimethoxy-4.4'-dimethylbenzophenon LII (Tab. 7) identifiziert werden. Massenspektrum: $\frac{m}{e}$ = 316 (16), 285 (100), 270 (3), 179 (2), 165 (3), 164 (4), 152 (24), 137 (10), 121 (4). NMR-Spektrum (in CDCl₃): δ = 2,27 (s, 3H, CH₃); 2,32 (s, 3H, CH₃); 3,64 (s, 3H, OCH₃); 3,74 (s, 3H, OCH₃); 3,80 (s, 3H, OCH₃); 6,77 bis 6,85 (4H, aromat. Protonen); 11,98 (s, 1H, OH). Für die 2-Stellung der Hydroxygruppe spricht einmal die Lage der Carbonylschwingung im IR-Spektrum bei etwa 1635 K. Zum anderen sind in der Literatur zahlreiche Beispiele beschrieben, die zeigen, daß

Methoxybenzophenone unter analogen Synthesebedingungen oder durch nachträgliche Behandlung mit Aluminiumchlorid lediglich in 2-Stellung zur Carbonylgruppe entmethyliert werden.⁵³⁾ LIII ist schwer löslich in Alkalien (vgl.^{53a)}) und gibt mit Eisen-III-chlorid in Äthanol eine tiefgrüne Färbung.

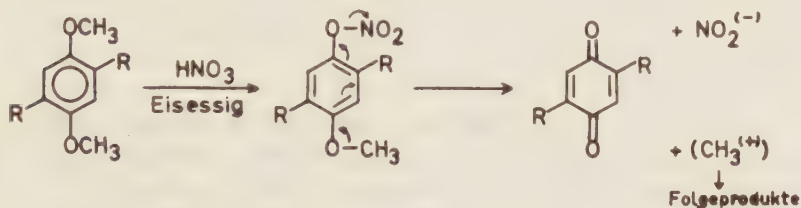
Da 2.2'.5.5'-Tetramethoxybenzil⁵⁴⁾ bekannt ist, wurde geprüft, ob die bereits erläuterte Curtius'sche Methode zur Darstellung von 2.2'.5.5'-Tetrahydroxytolan geeignet ist. Schon die Entmethylierung von 2.2'.5.5'-Tetramethoxybenzil bereitete Schwierigkeiten und glückte weder mit Pyridinhydrochlorid noch mit Bromwasserstoff in Eisessig.

Obwohl noch Ausgangsverbindung vorhanden war, entstanden in beiden Fällen bereits Zersetzungsprodukte neben der gewünschten Verbindung. Bortribromid ermöglichte eine vollständige Entmethylierung ohne Zersetzung, doch gelang es nicht, die borhaltigen Verunreinigungen restlos aus dem intensiv gelben 2.2'.5.5'-Tetrahydroxybenzil LIII (Tab. 7) zu entfernen. Das Massenspektrum: $\frac{m}{e} = 274$ (18), 272 (4), 270 (1), 256 (13), 255 (4), 244 (3), 217 (6), 215 (7), 213 (3), 137 (100), 109 (5) und das NMR-Spektrum [in $(CD_3)_2CO$]: $\delta \sim 8,4$ und $10,3$ ($\underline{OH}$) bewiesen jedoch, daß die gewünschte Verbindung LIII vorlag. Danach wurde versucht, LIII mit der Schutzgruppe 4H-Dihydropyran⁵⁵⁾ zu versehen und über das Bis-hydrazon zum Tolan zu gelangen. Bei diesen Umsetzungen konnten keine definierten Verbindungen erhalten werden.

4.5. Darstellung von Bis- und Trischinonen durch Schill-Reaktion

G.SCHILL erkannte als erster, daß im allgemeinen bei der Einwirkung von Salpetersäure auf 2.5-disubstituierte

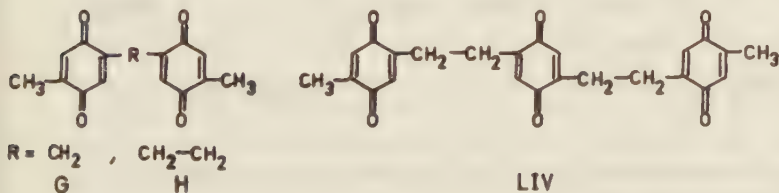
Hydrochinonäther die entsprechenden Benzochinone entstehen.⁵⁶⁾
Abgesehen von den ebenfalls diskutierten Ausnahmen schlägt
SCHILL den folgenden Mechanismus vor:



4.5.1. Umsetzung von Methoxyverbindungen mit Alkylenbrücke

Die Frage, ob mit Hilfe der Schill-Reaktion auch Substanzen zugänglich sind, die mehr als ein Chinonsystem im Molekül enthalten, wurde zuerst an möglichst stabilen Verbindungen geprüft. Da die Chinonsysteme ausschließlich über Kohlenstoffbindungen verknüpft sein sollten, wurden zuerst Substanzen mit Alkylenbrücken gewählt.

Durch die Schill-Reaktion, bei der stets Eisessig als Lösungsmittel diente, konnten hier die beiden bekannten Bischinone G und H⁵⁷⁾ sowie das noch nicht beschriebene Trischinon LIV (Tab. 8) in sehr bequemer Weise aus den entsprechenden Methoxyverbindungen gewonnen werden.

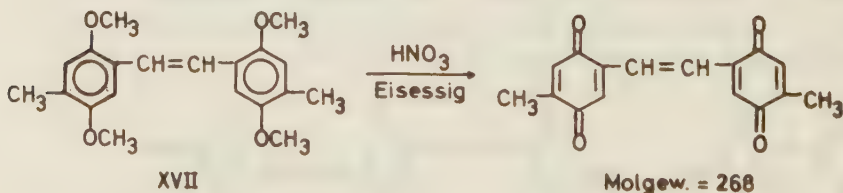


Vorteilhaft ist sowohl die leichte, schnelle Ausführbarkeit der Reaktion als auch die große Reinheit der anfallenden Produkte. Nach einmaligem Umkristallisieren waren sie analysenrein. Die Ausbeuten sind gut (LIV = 70 %, H = 74 % d.Th.), falls die Chinone nicht zu leicht in Wasser bzw. Essigsäure löslich sind (G = 23 % d.Th.).

Bei den Massenspektren der Chinone G und H fällt besonders auf, daß der jeweilige Molpeak von Peaks mit $\frac{m}{e} = M+2$ und auch $M-2$ begleitet wird. Bei LIV liegt die Intensität der entsprechenden Peaks bei etwa 50 (Molpeak = 100) und es erscheinen zusätzlich Peaks mit $\frac{m}{e} = M+4$ und $M-4$.

4.5.2. Umsetzung von Methoxyverbindungen mit Vinylenbrücke

Noch wesentlich vorteilhafter als bei alkylenverbrückten Bis-hydrochinonäthern erschien eine erfolgreiche Anwendung der Schill-Reaktion auf die entsprechenden vinylenverbrückten Verbindungen, da ihre Entmethylierung nach den üblichen Methoden nur unter Schwierigkeiten oder gar nicht gelungen war (Kap. 4.3.2.). Als einfachster Vertreter dieses Typs wurde deshalb das Stilben XVII der Schill-Reaktion unterworfen, die folgendermaßen verlaufen sollte:



XVII, in Eisessig schwer löslich, bildete eine Suspension, die nach Zusatz der Salpetersäure unter Orangefärbung schnell in eine klare Lösung überging. Nach dem Eingießen in Wasser ließ sich ein blaß-gelborangefarbiges, bei etwa 65° C schmelzendes Rohprodukt isolieren, das keine Methoxygruppen

mehr enthielt. Je nach Behandlung des Rohproduktes ergaben sich verschiedene Verbindungen. Durch Umkristallisieren aus Benzol wurde ein gelbes, eine Nitrogruppe enthaltendes Chinon erhalten. Digerieren mit Eisessig und Umkristallisieren aus Äthanol lieferte entweder ein gelbes, stickstofffreies Chinon oder orangefarbene Kristalle, die eine Nitro- und eine Äthoxygruppe enthielten. Häufig traten Gemische beider Substanzen auf. Das gelbe, stickstofffreie Chinon hatte einen breiten Schmelzbereich, zeigte einen schwachen zweiten Fleck in der DC und ließ im Massenspektrum neben dem zu erwartenden Molpeak $\frac{m}{e} = 268$ noch Verunreinigungen erkennen. Das NMR-Spektrum sprach für die gewünschte Konstitution. Es gelang jedoch nicht, die Bedingungen bei der Aufarbeitung des Rohproduktes so festzulegen, daß die Ergebnisse reproduzierbar waren.

Um eindeutig zu entscheiden, ob noch Aussicht für eine erfolgreiche Anwendung der Schill-Reaktion auf vinylenverbrückte Systeme bestand, mußten die beiden folgenden Fragen geklärt werden. Findet die Nitrierung noch vor der vollständigen Entmethylierung statt? Erfolgt die Nitrierung in der Vinylenbrücke oder in einem der Kerne? Da XVII bei Zimmertemperatur in Eisessig schwer löslich ist, konnte das Fortschreiten der Schill-Reaktion sehr gut an der Abnahme der ungelösten Substanzmenge verfolgt werden. Die Reaktion mußte also sofort abgebrochen werden, sowie XVII in Lösung gegangen war, um so zur Beantwortung der Fragen ein Zwischenprodukt zu fassen. Außerdem wurde nur ein Zehntel der sonst verwendeten Salpetersäuremenge zugesetzt, um die Reaktionsgeschwindigkeit herabzusetzen und eventuell sogar eine Nitrierung durch diese Konzentrationsänderung zu unterdrücken. Die Ausführung der Reaktion ergab ein bei etwa 45-48° C schmelzendes, blaß gelborangefarbiges Produkt, welches hier als Primärprodukt bezeichnet werden soll (siehe Reaktionsübersicht 2). Das Primärprodukt war nicht einheitlich, wie die DC deutlich zeigte, enthielt aber kein unumgesetztes Stilben XVII mehr.

Auch mit Hilfe von NMR- und IR-Spektrum konnte kein klarer Einblick in das zu dieser Stufe führende Reaktionsgeschehen erhalten werden. Das Primärprodukt fiel beim Eingießen in Wasser sofort in fester Form aus und wurde entweder mit Wasser, Natriumbikarbonatlösung und erneut mit Wasser neutral gewaschen oder einfacher in wenig Benzol gelöst und die Benzollösung zwei- bis dreimal mit Wasser extrahiert. Nach dem Abdestillieren der getrockneten Benzolphase im Vakuum oder nach Umkristallisationsversuchen des festen Primärproduktes aus Cyclohexan wurde ein orangefarbenes Öl erhalten. Durch Digerieren dieses Öles mit Methanol oder Äthanol bildeten sich gelbliche Kristalle mit 43 % bzw. 57 % Ausbeute d.Th., die nach weiterem Umkristallisieren weiß aussahen. Auf Grund der Spektren, der CHN-Bestimmung und der weiteren Umsetzungsprodukte (Reaktionsübersicht 2) besitzt das mit Methanol behandelte Primärprodukt die Struktur eines 1.2-Bis-(2.5-dimethoxy-4-methylphenyl)-1-methoxy-2-nitroäthans LV (Tab. 8). Massenspektrum: $\frac{m}{e}$ = 405 (2), 373 (12), 359 (8), 358 (2), 328 (6), 327 (2), 315 (2), 312 (18), 297 (6), 195 (100), 165 (33), 135 (10). NMR-Spektrum (in CDCl_3): δ = 2,10 (s, 6H, CH_3); 3,23 (s, 3H, OCH_3); 3,55 und 3,57 (2s, 6H, OCH_3); 3,75 und 3,79 (2s, 6H, OCH_3); 5,66 (d, 1H, CH , J = 10,5 Hz); 6,41 (d, 1H, CH , J = 10,5 Hz); 6,49 (s, 2H); 6,83 (s, 1H); 7,14 (s, 1H) aromat. Protonen.

Analog ergab das mit Äthanol behandelte Primärprodukt 1.2-Bis-(2.5-dimethoxy-4-methylphenyl)-1-äthoxy-2-nitroäthan LVI (Tab. 8). Massenspektrum: $\frac{m}{e}$ = 419 (1), 373 (14), 328 (11), 327 (2), 315 (4), 312 (13), 297 (3), 209 (100), 165 (32), 135 (9). NMR-Spektrum (in CDCl_3): δ = 1,12 (t, 3H, CH_3 , J=7Hz); 2,10 (s, 6H, CH_3); 3,42 (q, 2H, CH_2 , J = 7 Hz); 3,57 (6H, OCH_3); 3,76 und 3,79 (2s, 6H, OCH_3); 5,76 (d, 1H, CH , J = 10,5 Hz); 6,42 (d, 1H, CH , J = 10,5 Hz); 6,49 (s, 2H); 6,88 (s, 1H); 7,15 (s, 1H) aromat. Protonen.

Bei der Untersuchung von LV und LVI durch DC wurde beobachtet, daß sich nach dem Trocknen der Platte die anfangs farblosen Flocke leuchtend gelb färbten. Wurde eine DC-Platte erst einige Zeit nach dem Auftragen von LV oder LVI entwickelt, war die gelbe Substanz von vornherein anwesend und führte zu einer Schwanzbildung. Bei der Säulenchromatografie von LV oder LVI bildete sich einige Zeit nach dem Auftragen der Substanz eine orangegelbe Zone, die zuerst eluiert wurde gefolgt von unumgesetztem LV oder LVI. Die orangegelbe Substanz wurde aus Äthanol umkristallisiert und als α -Nitro-4.4'-dimethyl-2.2'.5.5'-tetramethoxystilben LVII (Tab. 8) identifiziert. Massenspektrum: $\frac{m}{e}$ = 373 (86), 327 (12), 312 (79), 297 (34), 165 (100), 135 (21), 46 (31). NMR-Spektrum (in $CDCl_3$): δ = 2,15 (s, 3H, CH_3); 2,26 (s, 3H, CH_3); 3,20 (s, 3H, OCH_3); 3,65 (s, 3H, OCH_3); 3,70 (s, 3H, OCH_3); 3,84 (s, 3H, OCH_3); 6,27 (s, 1H); 6,62 (s, 1H); 6,69 (s, 1H); 6,85 (s, 1H); 8,67 (s, 1H) aromat. und olefin. Protonen.

Aus dem NMR-Spektrum von LVII läßt sich entnehmen, daß sich die Nitrogruppe in LVII und damit auch in LV und LVI nur an einem der Brückenkohlenstoffatome zwischen den aromatischen Ringen befinden kann, da keine Kopplung zwischen aromatischen oder olefinischen Protonen zu beobachten ist. Die Tatsache, daß LVII sowohl aus LVI unter Verlust der Äthoxygruppe als auch aus LV unter Verlust einer Methoxygruppe erhalten werden konnte, beweist eindeutig, daß sich die Äthoxy- bzw. eine Methoxygruppe bei LVI bzw. LV ebenfalls nur an ein Kohlenstoffatom der Brücke gebunden sein kann. Die NMR-Spektren von LVI und LV zeigen weiterhin, daß die Äthoxy- bzw. Methoxygruppe einerseits und die Nitrogruppe andererseits an je einem der beiden Brückenkohlenstoffatome sitzen. Die Massenspektren von LV ($M = 405$) und LVI ($M = 419$) sowie die DC schließen die Möglichkeit aus, daß lediglich Kristallalkohole vorliegen.

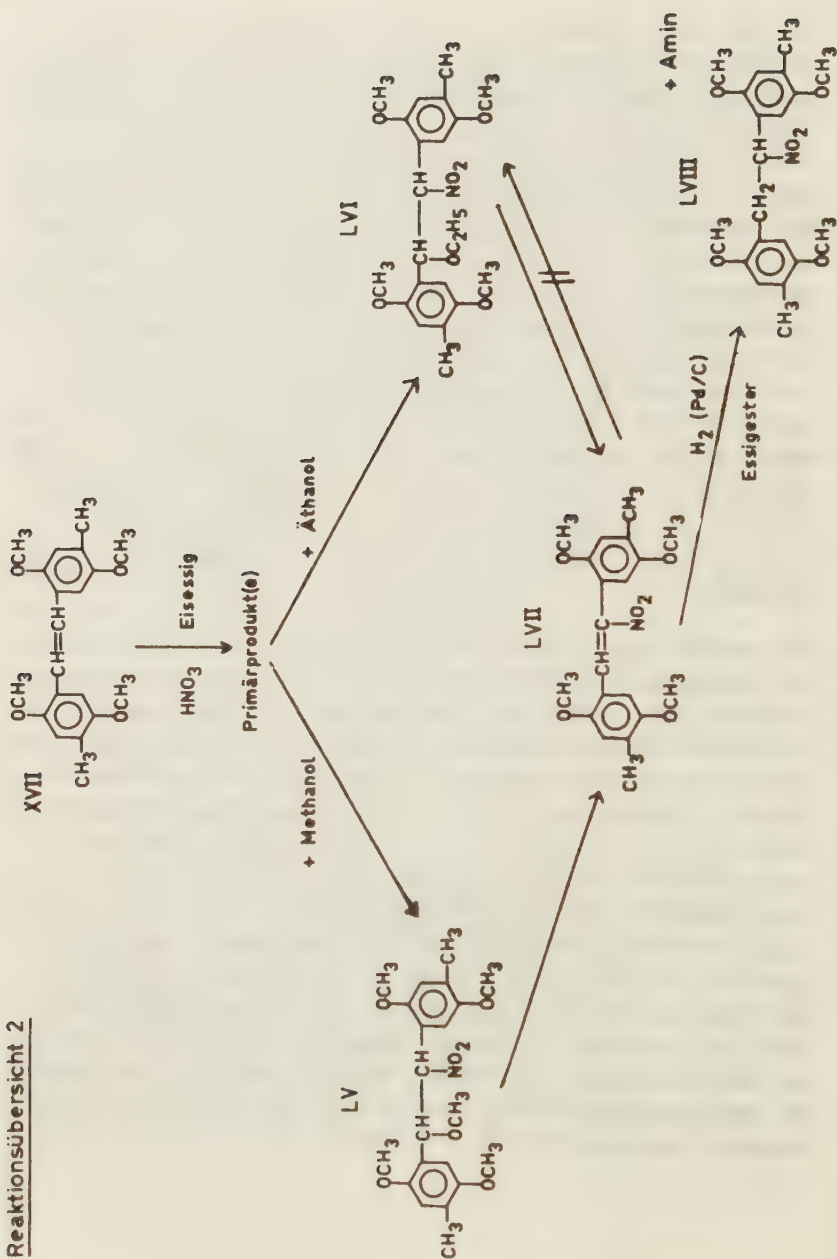


Tabelle 8

Charakterisierung der durch Schill-Reaktion neu erhaltenen Verbindungen

(vgl. auch Reaktionsübersicht 2)

Verb. Nr.	Molgew. a)		Schmp. (°C)	%C		%H		%N	
	ber.	gef.		ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.
LIV	404,4	404	239-41	Z	71,28	71,54	4,98	5,19	-
LV	405,5	405	136-37		62,18	62,45	6,71	6,66	3,31
LVI	419,5	419	147-48		62,99	63,28	6,97	6,83	3,36
LVII	373,4	373	114,5-15,5 135-36 ^{b)}		64,33	64,55	6,21	6,23	3,77
LVIII	375,4	375	99-100		63,99	64,13	6,71	6,65	3,73
LIX	357,4	357	169-70		63,85	63,94	5,36	5,41	3,90
LX	327,3	327	190-92	Z	62,39	62,47	4,00	3,78	4,09

a) Molpeak im Massenspektrogramm

b) Schmp. verschiedener Kristallformen

Der Vergleich der Massenspektren von LV und LVI macht deutlich, daß der Abbau der Verbindungen sowohl mit der Abspaltung von Methanol bzw. Äthanol als auch mit der von Stickstoffdioxid beginnen kann. Im Falle von LVI muß stets $\frac{m}{e} = 373$ entstehen, während bei LV $\frac{m}{e} = 373$ und 359 auftreten. Einer anfänglichen NO_2 -Abspaltung folgt anscheinend bevorzugt der Verlust eines Äthoxy- bzw. Methoxybruchstücks, der zu $\frac{m}{e} = 328$, entsprechend dem Stilben XVII, führt. Eine anfängliche Äthanol- bzw. Methanol-Abspaltung ergibt mit $\frac{m}{e} = 373$ anscheinend LVII, so daß sich die Peaks $\frac{m}{e} = 327, 312$ und 297 in allen drei Spektren (LV, LVI, LVII) mit ähnlichem Intensitätsverhältnis finden.

Um jeden Zweifel an der Stellung der Nitrogruppe in der Brücke auszuschließen, wurde LVII katalytisch hydriert. Die Wasserstoffaufnahme erfolgte sehr langsam und führte zur Entfärbung der gelben Lösung. Die Reaktionsmischung bestand aus einem Amin und einer neutralen Verbindung, die sich durch ihr gutes Kristallisationsvermögen leicht reinigen ließ. Die neutrale Substanz erwies sich als 1.2-Bis-(2.5-dimethoxy-4-methylphenyl)-2-nitroäthan LVIII (Tab. 8). Das Massenspektrum: $\frac{m}{e} = 375$ (10), 329 (100), 328 (10), 314 (18), 301 (5), 299 (4), 298 (10), 181 (9), 179 (13), 165 (18), 135 (9) zeigt bei LVIII, daß analog LVII der stufenweise Abbau bevorzugt mit einer Abspaltung von NO_2 ($\frac{m}{e} = 329$) und CH_3 ($\frac{m}{e} = 314$) beginnt. Dagegen tritt kein Bruchstück, das annähernd einer Molekülhälfte entspricht, mit hoher Intensität wie bei LVII auf. Das NMR-Spektrum (in CDCl_3) zeigt, daß die drei Wasserstoffatome der Brücke ein ABX-Spektrum liefern, dessen AB-Teil teilweise von den Signalen der Methoxygruppen überlagert wird. $\delta = 2,16$ und $2,20$ (2s, 6H, CH_3); etwa $3,1 - 3,8$ (m, 2H, CH_2 , AB-Teil von ABX); $3,68$ und $3,73$ und $3,77$ und $3,79$ (4s, 12H, OCH_3); $6,27$ (dd, 1H, CH , X-Teil von ABX); $6,54$ (s, 1H); $6,67$ (s, 1H); $6,73$ (s, 1H); $6,97$ (s, 1H) aromat. Protonen. Damit ist die Stellung der Nitrogruppe in der Brücke bestätigt.

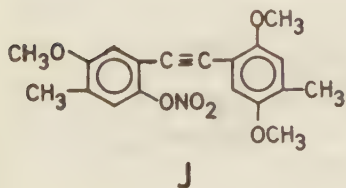
Zur DC werden die Substanzen am besten in Benzol gelöst aufgetragen und mit Benzol entwickelt. Die R_F -Werte steigen in der Reihenfolge LV, LVI, LVII und LVIII. Nach längerem Aufbewahren von LVII stieg der Schmp. von $114.5-15.5^\circ \text{C}$ auf $135-36^\circ \text{C}$. Da die R_F -Werte zweier Proben mit verschiedenen Schmp. identisch waren ebenso wie die IR-Spektren und nach erneutem Umkristallisieren einer Probe mit dem Schmp. $135-36^\circ \text{C}$ wieder Kristalle mit dem Schmp. $114.5-15.5^\circ \text{C}$ anfielen, scheint eine Kristallumwandlung für die Änderung des Schmp. verantwortlich zu sein und keine sterische Umlagerung. Weder bei LV, LVI oder LVII konnte das Auftreten verschiedener sterischer Formen beobachtet werden.

4.5.3. Umsetzung von Verbindungen mit Äthinylenbrücke

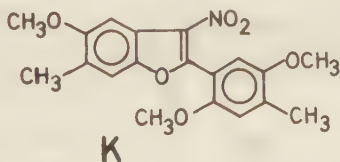
Auf Grund der Erfahrung über den Verlauf der Schill-Reaktion bei dem Stilben XVII wurde das analoge Tolan XLV zuerst unter den milden Bedingungen umgesetzt, die bei XVII keinen Angriff auf die Methoxygruppen, jedoch die Einführung einer Nitrogruppe in die Brücke bewirkt hatten. Dieser Versuch sollte sofort klarstellen, ob eine Nitrierung der Äthinylenverbindung XLV den Weg zu dem gewünschten Bis-(4-methylchinon-2,5-yl)-äthin ebenso wie bei der Vinylenverbindung XVII blockieren würde. Im Experiment ließ sich eine leuchtend gelbe Substanz LIX (Tab. 8) isolieren, für die nach dem Analysenergebnis und den folgenden Spektren zwei Strukturen in Frage kamen:

4.4'-Dimethyl-2.5.5'(oder
2.2'.5)-trimethoxytolan-
2'(oder 5')-nitrat

2-(2.5-Dimethoxy-4-methyl-
oder phenyl)-3(?) -nitro-5-methoxy-
6-methylbenzofuran

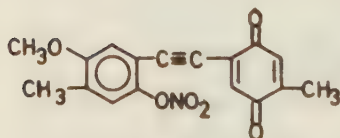


LIX

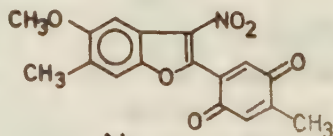


Struktur J enthält noch die C=C-Dreifachbindung und eine Salpetersäureestergruppierung, wie sie der von G. SCHILL vorgeschlagene Mechanismus (s. Kap. 4.5.) für das Zwischenprodukt vorsieht. Struktur K enthält stattdessen eine Nitrogruppe sowie eine Doppelbindung, die Bestandteil eines Furanringes ist. K berücksichtigt die Tendenz der Dreifachbindung in den Tolanen, mit beweglichen ortho-ständigen Substituenten Ringschlüsse einzugehen, wie sie auch bei der Entmethylierung des Tolans XLV mit Pyridinhydrochlorid (s. Kap. 4.4.2.) zum Ausdruck kam. Das NMR-Spektrum (in CDCl_3): $\delta = 2,33$ und $2,36$ (2s, 6H, CH_3); $3,82$ und $3,87$ und $3,97$ (3s, 9H, OCH_3); $6,89$ (s, 1H); $7,08$ (s, 1H); $7,35$ (s, 1H); $7,53$ (s, 1H) aromat. und olefin. Protonen, zeigt, daß LIX nur noch drei Methoxygruppen enthält. Aus der fehlenden vierten Methoxygruppe ist jedoch keine Hydroxygruppe entstanden, wie auch das IR-Spektrum beweist. Das Massenspektrum von LIX: $\frac{m}{e} = 357$ (100), 356 (3), 342 (<1), 328 (2), 327 (2), 326 (4), 312 (2), 311 (4), 310 (6), 298 (5), 296 (46), 295 (4), 281 (6), zeigt, daß neben dem Molpeak $\frac{m}{e} = 357$ nur noch der Peak $\frac{m}{e} = 296$ mit hoher Intensität auftritt, der einer Abspaltung von 61 Masseneinheiten entspricht (NO_2 und CH_3).

Unter den "üblichen" Bedingungen der Schill-Reaktion (10-fache Menge Salpetersäure und längere Einwirkung gegenüber dem gerade geschilderten Versuch) wurde aus dem Tolan XLV eine rote Substanz LX (Tab. 8) erhalten, die entweder die Struktur M (über J als Zwischenstufe) oder die Struktur N (über K als Zwischenstufe) haben müßte.



M



N

LX

Das NMR-Spektrum (in CDCl_3): $\delta = 2,15$ (d, 3H, CH_3 , $J \sim 1,7$ Hz); 2,37 (s, 3H, CH_3); 3,97 (s, 3H, OCH_3); 6,83 (q, 1H, $J \sim 1,7$ Hz); 7,14 (s, 1H); 7,36 (s, 1H); 7,46 (s, 1H) aromat. und olefin. Protonen, zeigt, daß ein olefin. Proton mit einer Methylgruppe koppelt und weist dadurch auf ein Chinonsystem hin. Wie bei LIX läßt sich auch bei LX weder im NMR- noch im IR-Spektrum eine Hydroxygruppe nachweisen. Die Carbonylschwingungen des Chinons treten im IR-Spektrum bei 1660-70 K auf. Das Massenspektrum von LX zeigt keine übersichtlichen Spaltungsreaktionen. Es treten ganze Serien starker Peaks auf, die die Labilität von LX erkennen lassen. Stärkste Peaks sind der Molpeak $\frac{m}{e} = 327$ (100) sowie 281 (34) und 68 (40). Ein Peak bei $\frac{m}{e} = M+2$ (15) deutet auf ein Chinonsystem hin.

Eine Entscheidung, ob LIX und LX eine Tolanstruktur (J bzw. M) oder eine Benzofuranstruktur (K bzw. N) haben, läßt sich auf Grund der folgenden Ergebnisse treffen. Unter den üblichen Bedingungen der Schill-Reaktion wurden bei dem Stilben XVII alle Methoxygruppen gespalten, während aus dem Tolan XLV das rote LX entstand, welches noch eine Methoxygruppe enthält. Trotz starker Erhöhung der Salpetersäuremenge bei der Schill-Reaktion ließ sich diese Methoxygruppe nicht spalten. Wurde die Reaktionsmischung auf 60° C erwärmt, verminderte sich im NMR-Spektrum nicht etwa die Intensität des Methoxypeaks sondern diejenige der den Protonen im aromat. und olefin. Bereich entsprechenden Peaks. Als Bezugsgröße diente die Intensität der Peaks der beiden Methylgruppen. Vermutlich wurde LX teilweise nitriert. Dieses Verhalten läßt sich nur mit der Struktur N für LX gut erklären.

Weder im IR-Spektrum von LIX noch von LX tritt eine Bande auf, die einer $\text{C}\equiv\text{C}$ -Dreifachbindung zuzuordnen wäre. Im Falle von LIX bedeutet das noch keine Entscheidung zwischen J und K, da bei J als annähernd symmetrischem Molekül keine Absorp-

tionsbande aufzutreten braucht. Bei LX spricht das IR-Spektrum eindeutig gegen M. Stattdessen tritt in den IR-Spektren von LIX und LX jeweils eine Bande bei 1620-25 K auf, die einer C=C-Doppelbindung zuzuordnen ist. Nach L.H.BRIGGS und L.D.COLEBROOK⁵⁸⁾ liegt die Absorption der C=C-Doppelbindung im unsubstituierten Benzofuran bei 1616 K und kann bei Substitution bis 1639 K verschoben sein. Das spricht für die Strukturen K und N.

Als Salpetersäureester von Phenolen sollten sich J und M leicht verseifen lassen. Deshalb wurde LIX mit einem Gemisch von Methanol/konz. Salzsäure = 3/1 vierzehn Stunden bei Zimmertemperatur gerührt. Die Substanz löste sich dabei nur geringfügig und konnte durch Eingießen der Mischung in Wasser quantitativ und unverändert zurückgewonnen werden. Zweistündiges Erhitzen mit der Säuremischung auf 80-85° C veränderte LIX ebensowenig. Beim Behandeln mit einer Mischung Methanol/40%ige Kalilauge = 1/1 bei 80-85° C löste sich LIX ganz allmählich und fiel beim Eingießen in Wasser nicht mehr aus. Das Ansäuern der Mischung ergab einen gelben Niederschlag, der ganz überwiegend aus unverändertem LIX bestand, so daß die Tolanstruktur (J) auch für LIX eindeutig widerlegt ist.

Offen bleibt damit nur noch die Frage, ob sich die Nitrogruppe in Stellung 3.4 oder 7 im Benzofuran bzw. 3' oder 6' im 2-ständigen Phenylring befindet. Eine Betrachtung über den zur Bildung von LIX führenden Reaktionsablauf hilft dabei weiter. Die Umsetzung des Tolans XLV nach Schill unter "milden" Bedingungen verläuft offensichtlich anders als diejenige des Stilbens XVII, da sie langsamer abläuft, intermediär eine schmutzig-grüne Färbung auftritt und eine Methoxygruppe gespalten wird. Vermutlich tritt zuerst Struktur J auf. Die nun in 2-Stellung des Tolansystems J befindliche reaktive, leicht spaltbare Salpetersäureestergruppierung geht anschließend den Ringschluß mit der reaktiven C≡C-Dreifachbindung ein und ergibt das isolierbare, DC-einheitliche LIX der Struktur K. Unter diesen Voraussetzungen befindet sich die Nitrogruppe in 3-Stellung des Benzofuranringes.

Nicht dagegen sprechen auch NMR-spektroskopische Untersuchungen von L.G.ALEXAKOS und E.N.GIVENS⁵⁹⁾ an verschiedenen substituierten Benzofuranen, nach denen mit folgenden Kopplungskonstanten gerechnet werden muß: $J_{3,7} = 0,9-1,0$ Hz; $J_{4,7} = 0,5-0,6$ Hz und $J_{3,4} = 0-0,1$ Hz. Da eine Kopplungskonstante in der Größenordnung 0,9-1,0 Hz auch bei Spreizung des NMR-Spektrums von LIX nicht nachweisbar ist, muß die Nitrogruppe aus diesem Grunde in 3- oder 7-Stellung des Benzofurans sitzen. Bemerkenswert ist ferner, daß die im Massenspektrum von LIX bevorzugt auftretende Abspaltung von 61 Masseneinheiten (NO_2 und CH_3) sich vergleichbar stark im Massenspektrum von LVII findet, bei der die Nitrogruppe an eine C=C-Doppelbindung wie in 3-Stellung der Struktur K gebunden ist. Aus den angeführten Gründen dürfte sich die Nitrogruppe in LIX und LX höchstwahrscheinlich in 3-Stellung befinden.

5. Messungen

5.1. Redoxmessungen

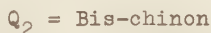
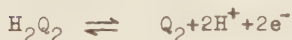
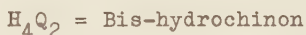
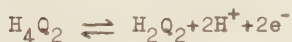
Wie bereits in der Einleitung (Kap. 1.) und bei der Aufgabenstellung (Kap. 2.) dargelegt, sollte besonders der gegenseitige auf das Potential wirkende Einfluß zweier und eventuell dreier über C-C-Bindungen verknüpfter Hydrochinonsysteme untersucht werden. Um Besonderheiten im Potentialverlauf der Bis-hydrochinone (elektrochemisch tetravalente Systeme) deutlich erkennen zu können, wurden analog gebaute bivalente Verbindungen, die also nur ein Hydrochinonsystem enthalten, und alkylsubstituierte Hydrochinone als Vergleichssubstanzen herangezogen.

Die Untersuchung des Redoxverhaltens der Verbindungen erfolgte in einer bereits beschriebenen Apparatur⁶⁰⁾, jedoch mit Hilfe eines empfindlicheren Meßinstrumentes, so daß 0,1 mV abschätzbar war. Als Lösungsmittel wurde Eisessig/Wasser im Volumenverhältnis 1/1 beibehalten und der pH-Wert (20° C) mit einer Glaselektrode zu $1,26 \pm 0,02$ bestimmt. Die oxydative Titration wurde mit etwa 0,04 n Ammonium-cer-(IV)-nitrat^{61,13)} im gleichen Lösungsmittelgemisch durchgeführt. Dieses Oxydationsmittel hat gegenüber dem vielfach in diesem System benutzten Kaliumdichromat^{60,62,63)} die Vorteile, daß sich die Potentiale deutlich schneller einstellen und sich der Endpunkt eindeutig und bequemer ermitteln läßt. Nachteilig ist, daß das stark saure Cersalz den pH-Wert im Gegensatz zum Dichromat während der Titration ändert. Die unter Berücksichtigung der pH-Änderung vorgenommene Korrektur bei der Titrationskurve, die mit Ammoniumcer-(IV)-nitrat erhalten wurde, brachte den Verlauf derselben in Übereinstimmung mit den Meßwerten, die mit Kaliumdichromat beobachtet wurden.

Die potentiometrischen Titrationskurven der bivalenten Redoxsysteme LXII, LXIII und I sind symmetrisch und unterscheiden sich nicht von den zum Vergleich vermessenen Kurven von

Äthyl- und n-Propylhydrochinon. Die Mittelpunktspotentiale E_m (bei E_m sind 50 % des betrachteten Reduktionssystems oxidiert) unterscheiden sich wenig und gleichen sich wie erwartet mit wachsender Brückenlänge den Potentialen der entsprechenden alkylsubstituierten Hydrochinone an (Tab.9). Die Indexpotentiale E_i (als E_i wird die Potentialdifferenz zwischen 50 % und 25 % bzw. 75 % und 50 % Oxydation bezeichnet) liegen dicht um den theoretisch berechneten Wert für ein bivalentes Redoxsystem ohne meßbare univalente Zwischenstufe (13,86 mV bei 20° C)⁶⁴⁻⁶⁶ und stimmen innerhalb der Fehlergrenze mit diesem überein.

Die Auswertung für die tetravalenten Verbindungen LXI, LXIV und III erfolgte nach den von G.MANECKE und H.-J.FÖRSTER⁶⁰) angegebenen Gleichungen, die zwei Schritte für den Oxydationsvorgang vorsehen

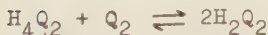


Mit den Nerntschen Gleichungen für die beiden Einzelschritte

$$E_1 = E_1' + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[H_2Q_2]}{[H_4Q_2]}$$

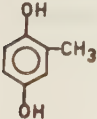
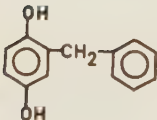
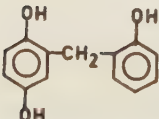
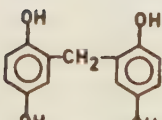
$$E_2 = E_2' + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[Q_2]}{[H_2Q_2]}$$

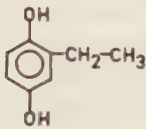
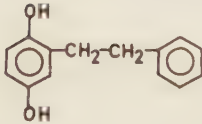
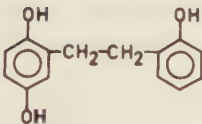
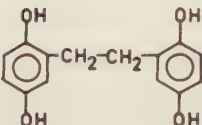
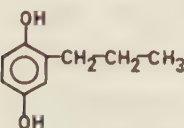
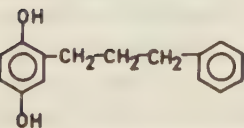
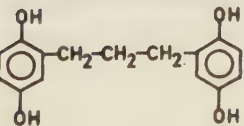
(wobei E_1' und E_2' die pH-abhängigen Mittelpunktspotentiale der beiden bivalenten Einzelschritte sind) und der Gleichgewichtsbedingung



$$K = \frac{[H_2Q_2]^2}{[H_4Q_2][Q_2]} \quad (\text{MWG})$$

Tab. 9 Ergebnisse der Redoxmessungen bi- u. tetravalenter Systeme
bei 20°C, E(ges. Kalomelelektrode) = 249 mV, pH = 0

Nr.	Verbindung	E_m (mV)	E_i (mV)	K	$\left(\frac{H_2O_2}{S}\right)$ (%)	$E_2 - E_1$ (mV)	E_1 (mV)	E_2 (mV)
		700	14					
		641 ⁶⁰⁾	13,5					
		653 ⁵⁰⁾	13,5					
		652 ⁶⁰⁾	14					
LXI		667	21,5	24,5	71,2	40,4	647	687

Nr.	Verbindung	E_m (mV)	E_i (mV)	K	$\left(\frac{H_2O_2}{S}\right)_{max.}$ (%)	E_2-E_1 (mV)	E_1 (mV)	E_2 (mV)
		641	13,5					
LXII		649	13,5					
LXIII		648	12,5					
LXIV		653	18,5	13,2	64,5	32,6	637	669
		644	14,5					
I		646	14					
III		648	16	7,34	57,5	25,2	635	661

erhält man Gleichung

$$E_2' - E_1' = \frac{RT}{2F} \ln K \quad (1)$$

K ist die Bildungskonstante für die Zwischenstufe H_2Q_2 und läßt sich berechnen aus der Gleichung

$$K = (A - \frac{3}{A})^2 \quad (2) \quad \text{mit } A = e^{\left(\frac{2F}{RT} E_1\right)}$$

Die höchste Konzentration der Zwischenstufe H_2Q_2 erhält man aus Gleichung

$$\left(\frac{[H_2Q_2]}{S} \right)_{\max} = \frac{\sqrt{K}}{2 + \sqrt{K}} \quad (3)$$

bei der

$$S = [Q_2] + [H_2Q_2] + [H_4Q_2]$$

zu setzen ist. Die in Tab. 9 aufgeführten Werte E_m und E_i wurden direkt aus den grafischen Darstellungen des Potentialverlaufs entnommen, die Werte für K (Gl. 2), $\left(\frac{[H_2Q_2]}{S} \right)_{\max}$ (Gl. 3) und $E_2' - E_1'$ (Gl. 1) berechnet. E_m und E_i sind Mittelwerte aus mehreren, mindestens aber zwei gut übereinstimmenden Messungen.

Die Titrationskurven der tetravalenten Redoxsysteme LXI, LXIV und III sind ebenfalls symmetrisch und weisen die gleiche Kurvenform auf wie bivalente Systeme. Die Mittelpunktspotentiale E_m (Tab. 9) liegen um so tiefer, je weiter die beiden Hydrochinonkerne voneinander entfernt sind. Die Indexpotentiale E_i werden kleiner mit zunehmendem Abstand der Hydrochinonkerne voneinander. Daraus resultiert, daß sich bei diesen Verbindungen die Differenz der Mittelpunktspotentiale der bivalenten Einzelschritte E_1' und E_2' mit größerem Abstand der beiden Hydrochinonsysteme im Molekül dem theoretischen

Wert, der durch die Statistik gefordert wird, nähert. Die gegenseitige Beeinflussung der Hydrochinonkerne sinkt also mit der steigenden Anzahl der Methylenbrückenglieder. Bei drei Methylengliedern in der Brücke ist noch eine schwache Beeinflussung vorhanden. Kürzlich konnten G.WEGNER et al.⁶⁷⁾ nachweisen, daß über eine Brücke von fünf Methyleneinheiten keine Beeinflussung mehr stattfindet, da sie für das 1.5-Bis-(2.5-dihydroxyphenyl)-pentan ein Indexpotential von 14 mV fanden. Für $E_1 = 14$ mV erhält man mit $K = 4$, max. Konz. $H_2Q_2 = 50$ % und $E_2' - E_1' \sim 18$ mV die von der Statistik geforderten Werte. Verkürzt man die Pentamethylenbrücke schrittweise, so werden E_m und E_1 schrittweise vergrößert, und es tritt Wechselwirkung zwischen den beiden Redoxsystemen ein. Die Wechselwirkung wird von G.WEGNER et al.⁶⁷⁾ wie von H.-J.FÖRSTER und G.MANECKE⁶⁸⁾ durch induktive Wirkung aufeinander erklärt.

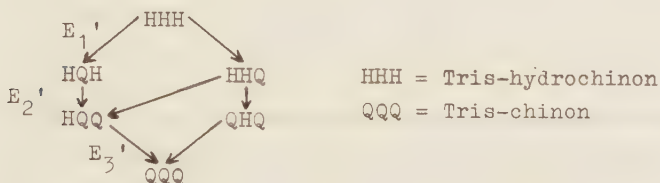
Der Versuch, das tetravalente 2.2'.5.5'-Tetrahydroxychalkon unter den angegebenen Bedingungen zu vermessen, führte auf Grund zusätzlicher Oxydationsvorgänge zu einer Kurve ohne Wendepunkt. Die Titrationskurve des ebenfalls tetravalenten Systems VIII zeigte bei 25 % Oxydation einen Wendepunkt bei 660 mV (20° C und pH = 0). Bei 50 % Oxydation stieg das Potential steil an, wobei sich keine konstanten Werte mehr einstellten. Die Kurve ist um den Wendepunkt symmetrisch und zeigte einen Anstieg zwischen 12,5 % und 25 % Oxydation von 14,5 mV. Offensichtlich ließ sich nur das mit der Alkylseite der Brücke $-CH_2-CH_2-CO-$ verbundene Hydrochinon normal titrieren ($E_{11} = 14,5$ mV).

Zusammenfassend läßt sich für tetravalente, über Methylenbrücken verknüpfte Hydrochinon-Chinon-Redoxsysteme sagen, daß grundsätzlich drei Kurventypen auftreten. Symmetrische, durch mehr als vier Methylenbrückenglieder getrennte Bis-hydrochinone ergeben Kurven, die nicht von denen bivalenter

Systeme zu unterscheiden sind mit Indexpotentialen von 14 mV (erster Typ). Symmetrische, durch weniger als vier Methylenbrückenglieder getrennte Bis-hydrochinone ergeben ebenfalls symmetrische Kurven wie der erste Typ, jedoch mit erhöhten Indexpotentialen, die sich durch den Wechsel des Substituenteneinflusses während der Titration erklären lassen. Betrachtet man das erste Hydrochinon (R) als Redoxsystem, das zweite (S) als Substituenten, so dürfte die Substituentenwirkung von S sehr ähnlich derjenigen eines Phenolrestes sein, der sich wiederum kaum von einem Phenylrest unterscheidet (vgl. Tab. 9). Die Wirkung besteht also in einer geringen Schwächung des +I-Effektes der direkt an R sitzenden Methylengruppe. Im Verlauf der Titration wird S zum Chinon oxydiert und schwächt nunmehr den +I-Effekt der an R sitzenden Methylengruppe bedeutend stärker, so daß dadurch das Potential von R erhöht wird. Eine gleichartige Kurve dürfte ein unsymmetrisches Bis-hydrochinon nur dann ergeben, wenn die beiden Potentiale der am Aufbau der Verbindung beteiligten Hydrochinonsysteme höchstens um einen kleinen Betrag auseinanderliegen (zweiter Typ). Überschreiten sie jedoch den Betrag, wie es im (2.5-Dihydroxy-3.4.6-trichlorphenyl)-(2.5-dihydroxy-3.4.6-trimethylphenyl)-methan⁶³⁾ in starkem Maße der Fall ist, tritt der dritte Kurventyp auf. Im dritten Typ zerfällt die Kurve des tetravalenten Systems in zwei bivalente Schritte, die man getrennt als bivalente Schritte auswerten könnte, mit den beiden Indexpotentialen $E_{i1} = 14 \text{ mV}$ und $E_{i2} = 14 \text{ mV}$. Eine Beeinflussung wie beim zweiten Kurventyp im Sinne eines wechselnden Substituenteneinflusses kann nicht zur Geltung kommen, da dieser Effekt gegenüber der großen Potentialdifferenz viel zu klein ist. So wirkt praktisch während der Titration des methylsubstituierten Hydrochinonkerns der obigen Verbindung ausschließlich der 2.5-Dihydroxy-3.4.6-trichlorbenzylrest als konstanter Substituent und später ausschließlich der 3.4.6-Trimethyl-benzochinon-(2.5)-yl-rest.

Von den synthetisierten hexavalenten Verbindungen wurden XXXV und XXXVI potentiometrisch untersucht, während XXXVII

wegen außerordentlicher Schwerlöslichkeit und XXXVIII wegen Schwerlöslichkeit und Empfindlichkeit zur Redoxuntersuchung nicht geeignet waren. Von den bei hexavalenten Systemen möglichen teilweise oxydierten Stufen (ohne Berücksichtigung



von Semichinonenstufen) dürften HHQ und QHQ stets nur in vernachlässigbarer Menge in den Gleichgewichtsgemischen vorhanden sein⁶²⁾.

Die Titrationskurve von XXXV wurde durch oxydative Titration in Eisessig/Wasser = 1/1 mit Kaliumdichromat im gleichen Lösungsmittelgemisch in einer automatischen Titrationsapparatur⁶⁹⁾ mit Graphitelektrode bei 25° C erhalten. Sie zeigt einen von den tetravalenten Systemen deutlich abweichenden Verlauf. Der anfänglich steile Anstieg mit einem Wendepunkt bei etwa 16,7 % Oxydation verläuft nach einem weiteren Wendepunkt bei etwa 33,3 % Oxydation wesentlich flacher. Bei etwa 66,7 % Oxydation befindet sich ein dritter Wendepunkt. Wendet man eine der Deutung von G.MANECKE und H.-J.PANOCH⁶²⁾ entsprechende Auswertung an, wobei man den Oxydationsvorgang formal in zwei einander überlappende tetravalente Einzelschritte teilt, so lassen sich mit Hilfe der aus der Kurve abgelesenen Potentiale (pH = 1,30; Potential der gesättigten Kalomelelektrode bei 25° C = 244,4 mV⁶⁵⁾) die Größen K (Gl. 2), $E_2' - E_1'$ (Gl. 1) und die maximale Konzentration der Zwischenstufe (Gl. 3) berechnen (Tab. 10).

Tabelle 10 Charakterisierung des hexavalenten Redoxsystems
XXXV bei 25° C und pH = 1,30

E%Ox.	Poten- tial (mV)	E _i	K	E _{bival.} E'	Zwischen- stufe (max.)
E _{16,7}	505,8	36,8 E _i ^{Ia}	K ^I =302	505,9 E ₁ '	HQQ 89,7% bei 33,3% Ox.
E _{33,3}	542,6	25,8 E _i ^{Ib}		579,3 E _{2a} '	
E ₅₀	568,4	14,1 E _i ^{IIa}	K ^{II} =7,17	569,8 E _{2b} '	HQQ 57,2% bei 66,7% Ox.
E _{66,7}	582,5	16,2 E _i ^{IIb}		595,2 E ₃ '	
E _{83,3}	598,7				

Die das Redoxverhalten von XXXV charakterisierenden Größen wurden aus den außen liegenden Indexpotentialen E_i^{Ia} und E_i^{IIb} der Kurve berechnet, da diese Indexpotentiale relativ ungestört die Verhältnisse des jeweils betrachteten tetravalenten Systems wiedergeben. Die Diskrepanz von 9,5 mV zwischen E_{2a}' und E_{2b}' verdeutlicht die Überlagerungserscheinungen der beiden angenommenen tetravalenten Systeme.

Überträgt man die für den Kurvenverlauf tetravalenter Systeme entwickelten Vorstellungen auf das hexavalente System XXXV, kommt man zu folgender qualitativer Deutung des Kurvenbildes von XXXV. Das mittlere Redoxsystem in HHH trägt zwei potentialsenkende Substituenten (-H), die beiden äußeren Systeme jeweils nur einen (-HH). Die potentialsenkende Wirkung der Substituenten dürfte nur wenig verschieden sein und bei etwa 50 - 60 mV liegen. Das bedeutet, daß im Prinzip eine Kurve des dritten Typs mit zwei getrennten Schritten auftritt. Der erste maßgebliche Schritt wäre also der bivalente Schritt

HHH $\rightarrow$ HQH mit dem aus der Titrationskurve zu entnehmenden Mittelpunktspotential $E'_1 = 505,8$ mV. Das zugehörige Indexpotential $E_1^I = 14,4$ mV ist dabei wie erwartet kaum erhöht. Das nunmehr als Chinon vorliegende mittlere Redoxsystem erhöht die Potentiale der beiden gleichberechtigten äußeren Redoxsysteme, doch dürfte der Einfluß geringer als in der entsprechenden tetravalenten Verbindung LXIV sein (Tab. 9). Bei der Oxydation des tetravalenten Systems HQH sind die Vorgänge HQH $\rightarrow$ HQQ $\rightarrow$ QQQ als maßgebliche Schritte zu betrachten. Da sich dabei für das dritte der oxydierbaren Hydrochinonsysteme der Substituent -QH in -QQ verwandelt, erscheint ein vergrößertes Indexpotential E_1^{II} durchaus möglich, obgleich der Effekt gering sein müßte. Tatsächlich wurde eine geringe Asymmetrie der Kurve von XXXV gefunden mit $E_1^{IIa} \neq E_1^{IIb}$, wobei erst E_1^{IIb} mit 16,2 mV etwas vergrößert war. Dieser Effekt wurde auch am 2.6-Bis-(2.5-dihydroxy-4.6-dichlorbenzyl)-hydrochinon⁶³⁾ beobachtet. Erst die genaue Untersuchung weiterer hexavalenter Redoxsysteme kann zeigen, ob die hier versuchte Deutung allgemein anwendbar ist oder ob bei anders gebauten Systemen andere Effekte in den Vordergrund treten.

Von dem hexavalenten System XXXVI konnte die Titrationskurve nur bis zu etwa 33 % Oxydation aufgenommen werden. Bei weiterer Zugabe des Oxydationsmittels fiel ein tiefblauviolett gefärbtes Chinhydron aus. Der Kurvenverlauf im ersten Drittel des Gesamtsystems entsprach demjenigen der Verbindung XXXV, war jedoch geringfügig flacher ($E_1^I \sim 13,7$ mV). Versuche, die Verbindungen XXXV und XXXVI in Eisessig mit Bleitetraacetat in Eisessig zu titrieren⁷⁰⁾, führten zu keinem eindeutigen Ergebnis. Während der Titration färbten sich die untersuchten Lösungen rötlich, und es mußte bedeutend mehr Oxydationsmittel als berechnet zugesetzt werden. Möglicherweise bilden sich Komplexe mit den Bleionen, die bei XXXVI so stabil waren, daß die Rotfärbung auch mit größerem Überschuß des Oxydationsmittels nicht verschwand.

5.2. Leitfähigkeitsmessungen

Schon seit längerer Zeit werden auch organische Verbindungen auf ihre Halbleitereigenschaften hin untersucht. Als Halbleiter bezeichnet man Substanzen, deren spez. elektrische Leitfähigkeit bei Zimmertemperatur zwischen 10^{+3} und 10^{-12} $\text{Ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ liegt. Gute elektronische Leitfähigkeiten findet man beispielsweise bei solchen organischen Substanzen, die Donator-Acceptor-Komplexe oder konjugierte π -Elektronen-Systeme enthalten. Die in dieser Arbeit synthetisierten oligomeren und polymeren 2.5-Dimethoxyphenylen-vinylene (Kap. 4.2.) weisen ein konjugiertes π -Elektronen-System auf.

Unsubstituierte oligomere und polymere Phenylen-vinylene wurden bereits von G.DREFAHL et al.⁷¹⁾ synthetisiert und untersucht, die Meßwerte jedoch nur für die Polymeren publiziert. Unterschiedlich substituierte oligomere und polymere Phenylen-vinylene werden zur Zeit in unserem Institut bearbeitet⁷²⁾. Einen leitfähigkeitssteigernden Einfluß hatte z.B. der Ersatz eines Teils der Phenylen- durch Thienylen-Einheiten zur Folge⁷³⁾. G.MANECKE und S.LÜTTKE⁷⁴⁾ synthetisierten oligomere Phenylen-vinylene, deren endständige aromatische Kerne einerseits mit Donatorgruppen und am anderen Ende des Moleküls mit Acceptorgruppen substituiert waren und untersuchten deren elektrische Leitfähigkeit. Im Gegensatz zu diesen Verbindungen enthalten die 2.5-Dimethoxyphenylen-vinylene ausschließlich und an allen Kernen Donatorgruppen.

Die Bestimmung der Gleichstromdunkelleitfähigkeit erfolgte in einer von J.DANHAUSER und G.MANECKE⁷⁵⁾ entwickelten Apparatur. Bei dieser Methode wird die zu untersuchende Substanz zwischen zwei von einem Teflonring umgebene Edelstahlelektroden gebracht. Die Elektroden befinden sich, über Glimmerplatten isoliert, in einer hydraulischen Presse. Unter Druck wird die Substanz zu einer 0,2-1,0 mm dicken

Tablette (Querschnitt 1,5 cm) gepreßt und der Druck während der Messung konstant gehalten. Die Meßzelle kann von einem sie umgebenden elektrischen Mantelofen erwärmt werden. Bei den folgenden Messungen wurde eine Spannung von 85 V an die Proben gelegt und unter einem Druck von $1500 \text{ kp} \cdot \text{cm}^{-2}$ im Temperaturbereich von etwa 150° C absteigend bis Zimmertemperatur die Gleichstromdunkelleitfähigkeit bestimmt.

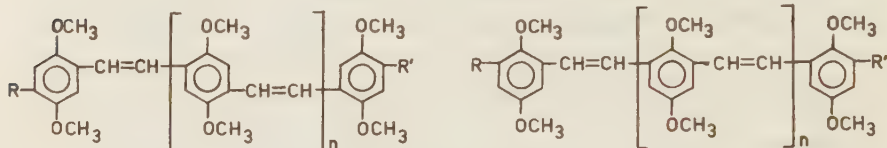
Nimmt man an, daß der Ladungstransport in den 2,5-Dimethoxyphenylen-vinylenen hauptsächlich in Richtung der größten Ausdehnung des π -Elektronensystems der Moleküle erfolgt, so sollte die Leitfähigkeit mit zunehmender Größe der Moleküle ansteigen. Schwierigkeiten würde den Ladungsträgern der Übergang von Molekül zu Molekül und von Kristallit zu Kristallit bereiten. Der Einfluß der Molekülgröße auf die Leitfähigkeit läßt sich an Hand der im dritten Abschnitt der Tab. 11 aufgeführten homologen Reihe verfolgen. Bis zur 5-Kern-Verbindung XXVII steigt die Leitfähigkeit an, wobei der Unterschied zwischen 2-Kern XVII und 3-Kern XXIII sehr gering ist, sich aber dann um jeweils vier bis fünf Größenordnungen über den 4-Kern XXVI zum 5-Kern XXVII steigert. Danach jedoch sinkt die Leitfähigkeit beim 6-Kern XXVIII um etwa eine und beim Polymeren XXIX A um weitere drei Größenordnungen. Der geringe Leitfähigkeitsrückgang von XXVII nach XXVIII dürfte mit der stark sinkenden Löslichkeit innerhalb der homologen Reihe zusammenhängen, so daß XXVIII sowohl kleinere als auch nicht so gut ausgebildete Kriställchen wie XXVII liefert. Diese Überlegung trifft gleichfalls zu für das Verhältnis von XXVIII zu XXIX, doch ist für das Polymere XXIX erstens zu berücksichtigen, daß sicherlich auch amorphe Bereiche auftreten und zweitens, daß kaum alle Vinylenbrücken in trans-Anordnung vorliegen dürften. Interessant ist deshalb der Vergleich der Leitfähigkeiten des Polymeren XXIX A vor (roh) und nach der Behandlung mit Jod in Xylol, die eine Umlagerung von cis- in trans-Gruppierungen bewirkt (vgl. Kap. 4.2.4.).

Tabelle 11 Elektrische Leitfähigkeit der 2.5-Dimethoxyphenylen-vinylene mit

1.4-Verknüpfung

und

1.3-Verknüpfung



Verb. Nr.	Verknüpfung	n	R	R'	$\sigma_{298^{\circ}\text{K}}$ ($\text{Ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$)	E (eV)
XXIV	-	0	H	H	$8,1 \cdot 10^{-13}$	0,80
XVII	-	0	CH_3	CH_3	$1,8 \cdot 10^{-15}$	0,78
XXII	-	0	CH_3	CHO	$5,8 \cdot 10^{-13}$	0,84
XXI	-	0	CHO	CHO	$8,0 \cdot 10^{-13}$	0,68
XXIII	1.4	1	CH_3	CH_3	$5,6 \cdot 10^{-15}$	1,08
XXV	1.4	1	H	H	$1,2 \cdot 10^{-14}$	1,25
XXXI	1.3	1	H	H	$1,7 \cdot 10^{-16}$	0,80
XVII	1.4	0	CH_3	CH_3	$1,8 \cdot 10^{-15}$	0,78
XXIII	1.4	1	CH_3	CH_3	$5,6 \cdot 10^{-15}$	1,08
XXVI	1.4	2	CH_3	CH_3	$5,9 \cdot 10^{-11}$	0,71
XXVII	1.4	3	CH_3	CH_3	$2,0 \cdot 10^{-6}$	0,34
XXVIII	1.4	4	CH_3	CH_3	$2,9 \cdot 10^{-7}$	0,46
XXIX A (roh)	1.4	x	CHO ^{b)}		$\text{ca.} 10^{-15}$	2,2
XXIX A	1.4	x	CHO ^{b)}		$3,0 \cdot 10^{-10}$	0,83
XXX b(roh)1.3	1.3	x	CHO ^{b)}		$\text{ca.} 10^{-16}$ a)	-
XXX b	1.3	x	CHO ^{b)}		10^{-13} a)	-

a) gemessen bei 403°K

b) vgl. S. 28 bzw. 29

Die dabei gefundene Leitfähigkeitssteigerung um fünf Größenordnungen zeigt, daß sich die cis-Anordnung ungünstig auf die Leitfähigkeit derartiger Verbindungen auswirkt.

Sehr deutlich kommt außerdem zum Ausdruck, daß bei 1.3-verknüpften 2.5-Dimethoxyphenylen-vinylenen die Leitfähigkeiten erheblich niedriger liegen als bei 1.4-verknüpften, wie der Vergleich zwischen XXXb und XXIXA zeigt. Auch bei dem 1.3-verknüpften 3-Kern XXXI liegt die Leitfähigkeit um zwei Größenordnungen unter derjenigen des 1.4-verknüpften Isomeren XXV.

Die Werte für die Aktivierungsenergie folgen im wesentlichen den Leitfähigkeiten, d.h. für Substanzen mit guter Leitfähigkeit wurde eine niedrige Aktivierungsenergie gefunden. Auffällig ist die verhältnismäßig hohe Aktivierungsenergie bei den 3-Kern-Verbindungen, bei denen anscheinend ein Maximum auftritt.

6. Experimenteller Teil

6.1. Verbindungen mit Trimethylenbrücke und ihre Vorstufen

2.2'.5.5'-Tetrahydroxyhydrochalkon VIII

0,5 g käuflicher Katalysator (Platin/Aktivkohle, 10 % Pt) wurden in 180 ml Methanol mit Wasserstoff gesättigt, dazu 2,7 g (0,01 Mol) 2.2'.5.5'-Tetrahydroxychalkon gespült und unter Schütteln ein Mol Wasserstoff aufnehmen gelassen. Die Farbe änderte sich dabei von orange nach hellgelb. Danach wurde vom Katalysator abfiltriert, das Methanol abdestilliert und der Rückstand aus Wasser unter Zusatz von A-Kohle und Natriumdithionit umkristallisiert. Die gelben Kristalle von VIII änderten beim Erhitzen auf etwa 90-100° C unter weitgehendem Schmelzen ihre Kristallform. Das erneut durchkristallisierte VIII schmolz bei 145-47° C. Die Ausbeute betrug 1,8 g (66 % d.Th.). Nach dem Umkristallisieren aus viel Benzol und erneut wie oben aus Wasser ergab sich ein Schmp. von 157-58° C.

2.2'.5'-Trihydroxyhydrochalkon VII

2,55 g (0,01 Mol) 2.2'.5'-Trihydroxychalkon wurden wie bei VIII beschrieben in 120 ml Methanol hydriert und aufgearbeitet. Eine Kristallumwandlung wurde bei etwa 85-90° C beobachtet. Danach schmolz VII unter vorheriger Erweichung bei 119-20° C. Die Ausbeute betrug 2,05 g (80 % d.Th.). Nach erneutem Umkristallisieren (s. VIII) stieg der Schmp. der gelben Kristalle auf 123,5-24,5° C.

2-(2.5-Dihydroxyphenyl)-2-(2-phenyläthyl)-dithiolan-1.3 IX

Durch eine Aufschlammung von 2,4 g (0,01 Mol) 2'.5'-Dihydroxyhydrochalkon VI in 4 ml Dithioäthylenglykol und 4 ml Eisessig wurde im Eisbad zweieinhalb Stdn. trockener Chlorwasserstoff geleitet. Die klare, orangebraune Lösung erwärmte sich über Nacht auf Zimmertemperatur und ein rotes Öl

setzte sich ab. Im Wasserstrahlvakuum wurden Wasser und die überschüssigen Lösungsmittel durch Erhitzen bis 100° C entfernt und das dunkelrote Öl durch einige Tropfen trockenes Benzol und Reiben mit einem Glasstab zur Kristallisation gebracht. Nach Umkristallisieren aus 100 ml Cyclohexan/Benzol = 1/1 unter Zusatz von A-Kohle schieden sich aus der gelblichen Lösung 2,15 g (68 % d.Th.) weiße Kristalle vom Schmp. 131-32° C ab. Nochmaliges Umkristallisieren aus Cyclohexan/Benzol = 1/1 ergab einen Schmp. von 131,5-32,5° C.

2-(2.5-Dihydroxyphenyl)-2-[2-(2-hydroxyphenyl)-äthyl]-dithiolan-1.3 X

2,6 g (0,01 Mol) VII wurden umgesetzt wie bei IX beschrieben. Ohne die Lösungsmittel abzudestillieren wurde das Reaktionsprodukt zur Kristallisation gebracht (s. IX), nach Stehen über Nacht abgesaugt, gründlich mit Benzol, Tetrachlorkohlenstoff und Wasser gewaschen und scharf getrocknet. Das rote Rohprodukt X wurde mit fast quantitativer Ausbeute erhalten und schmolz unter vorheriger Erweichung bei 118-20° C (Zers.). Weder Umkristallisieren aus Wasser unter A-Kohlezusatz und anschließend aus Benzol noch Säulenchromatografie an Kieselgel (Eluationsmittel: Benzol/Essigester = 85/15) führten zu einem völlig reinen Produkt. Der Schmp. der fast weißen Nadeln betrug 123-25° C (Zers.).

1-(2.5-Dihydroxyphenyl)-3-phenylpropan I

Neutrales Raney-Nickel aus 20 g Legierung (50%ig) wurde in 75 ml Äthanol mit 1,0 g (3,1 mMol) IX unter Rühren 24 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Das Nickel wurde abgesaugt, gründlich mit Äthanol gewaschen, das Lösungsmittel i.Vak. entfernt und das erhaltene Öl an Kieselgel chromatografiert (Eluationsmittel: Benzol/Essigester = 92/8). Das nach Entfernung der Lösungsmittel anfallende Öl kristallisierte und ergab aus Petroläther/Methylenchlorid = 3/1 80 mg (11 % d.Th.) weiße Kristalle vom Schmp. 68,5-70° C. Wiederholung der Reinigungsoperationen lieferte das reine I vom Schmp. 70-71° C.

1.3-Bis-(2.5-dihydroxyphenyl)-propan III

2,0 g (7,3 mMol) 2.2'.5.5'-Tetrahydroxychalkon wurden in 60 ml 10%iger Natronlauge gelöst, auf 85-90° C erhitzt und dann unter Stickstoff 6,0 g Raney-Nickel-Legierung in kleinen Portionen unter Rühren hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wurde noch eine Stunde auf 90° C erhitzt, weitere 10 ml Natronlauge und 1,0 g Legierung hinzugefügt und nach Abklingen der starken Wasserstoffentwicklung im Eisbad abgekühlt. Unter Stickstoff wurde das Raney-Nickel abgesaugt und die eiskalte Lösung mit konz. Salzsäure unter Rühren angesäuert. Der weiße Niederschlag wurde abgesaugt, mit eiskaltem Wasser gewaschen und aus Wasser unter Zusatz von Natriumdithionit umkristallisiert. Es resultierten 300 mg (16 % d.Th.) weiße Kristalle, die unter vorheriger Erweichung um 190° C schmolzen. Nach Umkristallisieren aus Wasser wie oben schmolz III bei 209-11° C (Zers.).

Bis-(2.5-dimethoxybenzoyl)-bis-(2-methoxyphenyl)-cyclobutan V

Kleine Kristalle von 2.2'.5.5'-Trimethoxychalkon IV wurden in dünner Schicht direkter, intensiver Sonnenstrahlung ausgesetzt. Nach einigen Tagen hatte sich mehr als die Hälfte der eingesetzten Menge an IV dimerisiert zu V. Das Fortschreiten der Reaktion läßt sich gut an der Farbänderung gelb (IV) nach weiß (V) verfolgen. Das Gemisch von IV und V wurde zweimal aus sehr viel Aceton umkristallisiert. Die kleinen, weißen Kristalle von V schmolzen danach bei 231-32° C. V war bei Zimmertemperatur in allen untersuchten Lösungsmitteln sehr schwer, bei Siedetemperatur in Pyridin oder o-Dichlorbenzol ziemlich gut löslich.

6.2. Phosphoniumsalze

2.5.-Dimethoxybenzyl-triphenylphosphoniumbromid XI

23 g (0,1 Mol) 2.5-Dimethoxybenzylbromid wurden unter Erwärmen in 100 ml trockenem Benzol gelöst und zu einer erwärmten

gerührten Lösung von 29 g (0,11 Mol) Triphenylphosphin in 100 ml trockenem Benzol gegeben. Unter Rühren wurde 8 Stdn. bei Feuchtigkeitsausschluß am Rückfluß gekocht. Danach wurde der Niederschlag abgesaugt, mit trockenem Benzol gewaschen und bei 50° C i.Vak. getrocknet. Es resultierten 47,5 g (96 % d.Th.) weiße Kristalle vom Schmp. 220-21° C.

[1.3-Bis-(triphenylphosphoniomethyl)-2.5-dimethoxybenzol]-dibromid XIII

5,0 g (15,4 mMol) 2.5-Dimethoxyxylyl-(1.3)-dibromid XIV wurden in 25 ml Dimethylacetamid (DMA) unter Erwärmen gelöst und zu einer erwärmten, gerührten Lösung von 8,8 g (33,6 mMol) Triphenylphosphin in 25 ml DMA gegeben. Die Reaktionslösung wurde 20 Stdn. unter Rühren auf 100° C erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde der Niederschlag abgesaugt, mit 50 ml DMA (in Portionen) und mehrfach mit Äther gewaschen. Nach scharfem Trocknen i.Vak. bei 140° C wogen die weißen Kristalle 10,9 g (83 % d.Th.) und schmolzen bei 252-53° C.

[4-Methyl-2.2'.5.5'-tetramethoxy-4'-triphenylphosphoniomethylstilben]-bromid XVI

a) Bromierung von 4.4'-Dimethyl-2.2'.5.5'-tetramethoxystilben XVII

19,7 g (60 mMol) XVII, 8,1 g (45 mMol) NBS und eine Spatelspitze AIBN wurden in 500 ml Tetrachlorkohlenstoff am Rückfluß gekocht. Nach 30 und 45 Minuten wurde jeweils etwas AIBN zugesetzt. Nach einer Std. war das NBS umgesetzt und die Reaktionsmischung wurde 24 Stdn. im Kühlschrank aufbewahrt. Der Niederschlag wurde abfiltriert, mit wenig Tetrachlorkohlenstoff gewaschen und die rohe Monobrommethylverbindung durch Einengen der klaren Lösung zur Trockne erhalten.

b) Bildung des Phosponiumsalses

Die rohe Monobrommethylverbindung wurde bei 35° C in 250 ml trockenem Benzol gelöst, filtriert, bis zum Sieden

erhitzt und anschließend in eine gerührte, siedende Lösung von 10,0 g (38 mMol) Triphenylphosphin in 100 ml trockenem Benzol gegossen. Kurz danach begann das Salz auszufallen. Es wurde noch 1 1/2 Stdn. am Rückfluß gekocht, danach 5 Minuten an der Luft bei Zimmertemperatur abkühlen gelassen und dann sofort durch eine große heiße Fritte (G3) abgesaugt und sogleich mit warmen trockenem Benzol (150 ml) mehrmals gewaschen. Nach dem Trocknen wog das blaßgelbe Pulver 12,5 g (41 % d.Th.) und schmolz zwischen 200-205° C (ab 190° C geringe Erweichung). Eine Probe wurde in wenig Methanol gelöst und unter Rühren ein großer Überschuß an Benzol zugetropft. Nach Stehen über Nacht wurde abgesaugt und mit Aceton gewaschen. Das analysenreine Salz schmolz bei 211-13° C.

6.3. Aldehyde

2.5-Dimethoxyisophthalaldehyd XX

Synthese nach der Methode von HASS und BENDER

1,6 g (68 mGr.-atom) Natrium wurden in 140 ml absolutem Äthanol gelöst und zu der klaren, gerührten Lösung 6,2 ml (68 mMol) 2-Nitropropan sowie 10,8 g (33 mMol) XIV hinzugefügt. Unter Feuchtigkeitsausschluß wurde zum Sieden erhitzt, wobei sich die Lösung gelb färbte und allmählich ein weißer Niederschlag entstand. Nach 2 Stdn. wurde die Reaktionsmischung abkühlen gelassen, das ausgefallene Natriumbromid abgesaugt und mit absol. Äthanol gewaschen. Das Äthanol wurde i.Vak. abdestilliert und der Rückstand in einem Wasser-Äthergemisch aufgenommen. Die Ätherphase wurde mit 2n Natronlauge (2x) und danach mit Wasser gewaschen, über Kalziumchlorid getrocknet und der Äther abdestilliert. Der Rückstand ergab nach Umkristallisieren aus viel Wasser 2,6 g (41 % d.Th.) weiße Kristalle, die bei 100°-110° C schmolzen (Erweichung ab 90° C). Das Rohprodukt wurde i.Vak. sublimiert und erneut aus Wasser unter Zusatz von A-Kohle umkristallisiert. Es resultierten 1,7 g (26 % d.Th.) lange, weiße Nadeln vom Schmp. 112-14° C.

Synthese nach der Methode von SOMMELET

8,1 g (25 mMol) XIV wurden in 25 ml destilliertem Chloroform gelöst und in einem Guß zu einer gerührten, siedenden Lösung von 8,0 g (57,5 mMol) Urotropin in 80 ml destilliertem Chloroform gegeben. Das Urotropiniumsalz begann sofort auszufallen. Es wurde noch eine Std. am Rückfluß gekocht, nach dem Abkühlen abgesaugt, mit Chloroform gewaschen und scharf getrocknet. Ausbeute praktisch quantitativ.

Das erhaltene Urotropiniumsalz wurde eine Std. mit 30 ml 50%iger Essigsäure unter Rühren zum Sieden erhitzt, wobei sich die klare Lösung gelb färbte. Anschließend wurde noch 5 Minuten unter Zusatz von 5ml konz. Salzsäure gekocht. Die Reaktionsmischung wurde mit 50 ml Wasser verdünnt, wobei der Dialdehyd auszukristallisieren begann. Nach einigem Stehen im Kühlschrank wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und nach dem Trocknen 1,55 g (32 % d.Th.) weiße Nadeln vom Schmp. 112-13° C erhalten. Die Sublimation bei 90° C i.Vak. ergab 1,50 g (31 % d.Th.) reines XX, Schmp. 113-14° C, identisch mit dem nach HASS und BENDER erhaltenen.

4.4'-Diformyl-2.2'.5.5'-tetramethoxystilben XXI

a) Bromierung von XVII

19,7 g (60 mMol) XVII, 23,8 g (132 mMol) NBS und eine Spatelspitze AIBN wurden in 650 ml Tetrachlorkohlenstoff am Rückfluß gekocht. Nach jeder halben Std. wurde etwas AIBN zugesetzt. Allmählich begann Succinimid auszukristallisieren, gefolgt von der gelben Dibrommethylverbindung. Nachdem sich das NBS vollständig umgesetzt hatte, wurde die Reaktionsmischung über Nacht im Kühlschrank aufbewahrt. Der Niederschlag wurde danach scharf abgesaugt und durch kurzes Schütteln in Methanol, Wasser und erneut Methanol gereinigt. Nach dem Trocknen wog das gelbe Rohprodukt 8,3 g (29 % d.Th.) und wurde ohne weitere Reinigung weiterverarbeitet.

b) Bildung des Urotropiniums Salzes

8,3 g (12 mMol) rohes 4.4'-Dibrommethyl-2.2'.5.5'-tetramethoxystilben wurden in 750 ml destilliertem Chloroform in der Siedehitze gelöst und in eine gerührte, kochende Lösung von 6,0 g (32 mMol) Urotropin in 100 ml destilliertem Chloroform filtriert. Die Lösung begann sich sofort unter Orange-färbung zu trüben und wurde noch drei Stdn. am Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen wurde abgesaugt, mit Chloroform gewaschen und 2 1/2 Stdn. bei 80° C getrocknet. Das orange-farbene Produkt wog 10,9 g (83 % d.Th.) und schmolz bei ungefähr 215° C.

c) Hydrolyse

10,9 g (8,4 mMol) Urotropiniums Salze wurden unter Rühren mit 100 ml 50%iger Essigsäure zum Sieden erhitzt. Aus der klaren Lösung begann nach etwa 20 Minuten der Dialdehyd auszukristallisieren. Nach einer Std. wurden 10 ml konz. Salzsäure hinzugefügt und weitere 5 Minuten gekocht. Nach Zusatz von 50 ml Eisessig wurde aus 67%iger Essigsäure umkristallisiert. Die gelben Kristalle wurden abgesaugt, mit Essigsäure, Wasser und Methanol gewaschen. Sie wogen nach dem Trocknen 1,95 g (39 % d.Th.) Schmp. 217-21° C (Erweichung ab 205° C). Aus der Mutterlauge ließen sich durch Einengen, Verdünnen mit Wasser und Umkristallisieren noch weitere 0,25 g XXI gewinnen, so daß die Ausbeute auf 44 % d.Th. stieg. Der analysenreine Dialdehyd XXI wurde durch nochmaliges Umkristallisieren aus Essigsäure erhalten. Schmp. 222-24° C. Die Ausbeute an XXI, bezogen auf XVII, betrug 10 % d.Th.

4-Formyl-4'-methyl-2.2'.5.5'-tetramethoxystilben XXI

Zu 1,94 g (10 mMol) XIX und 4,7 g (11 mMol) XII in 200 ml Methanol wurden unter Rühren und Stickstoff 28 ml 0,4 m Lithiummethylat in Methanol in 2 Stdn. getropft. Es wurde insgesamt 20 Stdn. gerührt, danach abgesaugt, mit Methanol gewaschen und getrocknet. Das gelbe Rohprodukt (2,3 g) wurde an Kieselgel chromatografiert (aufgetragen in Methylen-

chlorid, eluiert mit Benzol) und ergab nach dem Umkristallisieren aus Äthanol 0,7 g (21 % d.Th.) XXII in gelben Kristallen vom Schmp. 165-66° C.

6.4. Oligomere und polymere 2.5-Dimethoxyphenylen-vinylene

2.2'.5.5'-Tetramethoxystilben XXIV

1,85 g (11 mMol) XVIII und 4,95 g (10 mMol) XI wurden in 30 ml Methanol gelöst und unter Rühren und Stickstoff 28 ml 0,4 m Lithiummethyllat zufließen gelassen. Die Reaktionsmischung färbte sich dabei gelb. Nach 12 Stdn. wurden die abgeschiedenen Kristalle abgesaugt, unter Rühren 50 ml Wasser zu der Mutterlauge getropft, die Nachfällung abgesaugt und wie die erste Fraktion mit wenig Methanol gewaschen. Beide Fraktionen (1,7 g entsprechend 57 % d.Th.) schmolzen bei 97-98° C und wurden zusammen aus Äthanol umkristallisiert, wobei XXIV in hellgelben Nadeln kristallisierte. Schmp. 97-98° C.

1.4-Bis-(2.5-dimethoxy-4-methylstyryl)-2.5-dimethoxybenzol XXIII

1,94 g (10 mMol) XIX wurden bei 80° C in 100 ml DMA unter Rühren und Stickstoff gelöst. Nachdem sich die Lösung auf 65° C abgekühlt hatte, wurden 10,2 g (22 mMol) XII hinzugegeben. Sowie sich das Salz gelöst hatte wurden 60 ml 0,4 m Lithiummethyllat zufließen gelassen, wobei die tiefrote Farbe des Ylens durch das kräftige Rühren sofort verschwand. Nach etwa 2 Minuten begann sich die gelbe, grün fluoreszierende Lösung zu trüben. Nach 12-stündigem Rühren wurde das Produkt abgesaugt, mit Methanol gewaschen und getrocknet. Das gelbe Rohprodukt wog 4,1 g (84 % d.Th.), wurde in der Siedehitze in 70 ml trockenem Xylol klar gelöst und unter Zusatz von 1-2 ml einer 0,01 m Lösung von Jod in trockenem Toluol durch 7-stündiges Kochen vollständig in die all-trans-Form überführt. Nach dem Abkühlen wurden die gelben Kristalle abgesaugt und mit Benzol und Methanol gewaschen. Sie wogen nach dem Trocknen 3,7 g (76 % d.Th.). Schmp. 242-43° C.

1.4-Bis-(2.5-dimethoxystyryl)-2.5-dimethoxybenzol XXV

1,94 g (10 mMol) XIX und 10,8 g (22 mMol) XI wurden umgesetzt wie bei XXIII beschrieben. Die Reaktionsmischung trübte sich erst nach etwa 15 Minuten. Das gelbe Rohprodukt wog 2,9 g (63 % d.Th.) und wurde in 20 ml trockenem Xylol umgelagert. Es resultierten 2,55 g (55 % d.Th.) gelbe Kristalle vom Schmp. 192- 93° C.

4.4'-Bis-(2.5-dimethoxy-4-methylstyryl)-2.2'.5.5'tetramethoxystilben XXVI

A)

0,90 g (2,5 mMol) XXI wurden unter Rühren und Stickstoff in 60 ml DMA bei 80° C gelöst. Bei Abkühlen auf 65° C wurden 2,55 g (5,5 mMol) XII hinzugegeben, gefolgt von 30 ml warmen Methanol. Das Salz löste sich sofort und 15 ml 0,4 m Lithiummethylat wurden so schnell wie möglich aus dem Tropftrichter zufließen gelassen. Kurz danach begann sich die Lösung zu trüben. Nach 16-stündigem Rühren wurde das gelbe Rohprodukt abgesaugt und mit Methanol gewaschen. Es wog nach dem Trocknen 1,35 g (83 % d.Th.). Die Umlagerung (wie für XXIII beschrieben) in 90 ml trockenem Xylol führte zu 1,1 g (68 % d.Th.) all-trans-Verbindung, die in orangefarbenen Kristallen vom Schmp. 283-84° C anfiel. XXVI wurde noch einmal aus viel Xylol umkristallisiert, wobei der Schmelzpunkt unverändert blieb.

B)

0,86 g (2,5 mMol) XXII wurden wie unter A beschrieben mit 1,85 g (2,75 mMol) XVI unter Zugabe von 8 ml 0,4 m Lithiummethylat umgesetzt. Dabei fielen 0,95 g (2,75 mMol) gelbes Rohprodukt an. Die Umlagerung in 80 ml trockenem Xylol (s. XXIII) ergab 0,73 g (45 % d.Th.) XXVI in orangefarbenen Kristallen vom Schmp. 283-84° C.

1.4-Bis-[4-(2.5-dimethoxy-4-methylstyryl)-2.5-dimethoxy-styryl]-2.5-dimethoxybenzol XXVII

0,49 g (2,5 mMol) XIX wurden mit 3,70 g (5,5 mMol) XVI umgesetzt wie bei XXVI A beschrieben und ergaben 1,65 g (81 % d.Th.) orangefarbenes Rohprodukt. Nach dem Umlagern (s. XXIII) in 100 ml trockenem Xylol fielen 1,5 g (74 % d.Th.) rote Kristalle vom Schmp. 306-07° C an. Umkristallisieren eines kleinen Teils aus sehr viel Xylol ergab ein hellrotes, gut kristallisiertes XXVII vom Schmp. 306-07° C. Der Rest schmolz aus DMA bei 305-06° C.

4.4'-Bis-[4-(2.5-dimethoxy-4-methylstyryl)-2.5-dimethoxy-styryl]-2.2'.5.5'-tetramethoxystilben XXVIII

0,45 g (1,25 mMol) XXI und 1,85 g (2,75 mMol) XVI in 90 ml DMA und 10 ml Methanol wurden unter Zusatz von 8 ml Lithium-methylat wie bei XXVI A beschrieben umgesetzt und lieferten 0,85 g (70 % d.Th.) orangefarbenes Rohprodukt. Dieses wurde mit 125 ml trockenem Xylol zum Sieden erhitzt, von einer geringen Menge ungelöster Substanz abfiltriert, unter Zusatz von weiteren 25 ml Xylol in der Siedehitze klar gelöst und in die all-trans-Form umgelagert (s. XXIII). Es resultierten 0,70 g (57 % d.Th.) rotes, feinkristallines XXVIII vom Schmp. 325-27° C. Eine Probe schmolz aus sehr viel Xylol umkristallisiert ebenso wie der Rest aus DMA bei 326-28° C (Tauchschnp.).

Poly-2.5-dimethoxyphenylen-(1.4)-vinylen XXIX

A)

Zu 1,94 g (10 mMol) XIX und 7,6 g (10 mMol) XV in 500 ml Methanol wurden unter Rühren und Stickstoff 55 ml Lithium-methylat in 2 1/2 Stdn. getropft. Die Gelbfärbung der durch XIX getrübbten Lösung veränderte sich allmählich über orange nach rot. Nach 24 Stdn. wurde der rote Niederschlag in eine Filterhülse überführt und 48 Stdn. zur Reinigung

im Soxhlet-Extraktor mit Äthanol extrahiert. Danach wurde der Rückstand innerhalb von 4 Tagen mit Chloroform extrahierend umgefällt. Nach Abdestillieren des Chloroforms hinterblieben 2,2 g (68 % d.Th.) XXIX als roter Rückstand, der zum Teil zwischen 165°-180° C schmolz. Nach der Umlagerung von cis- in trans-Verknüpfungen (s. XXIII) schmolz XXIX bei >350° C, zersetzte sich jedoch allmählich beim Erhitzen auf über 300° C.

B)

Zu einer klaren Lösung von 0,97 g (5 mMol) XIX und 4,0 g (5,25 mMol) XV in 300 ml DMA und 20 ml Methanol wurden unter Rühren und Stickstoff 30 ml 0,4 m Lithiummethyolat schnell aus dem Tropftrichter zufließen gelassen. Nach weniger als einer Minute begann ein orangefarbenes Produkt auszufallen. Es wurde nach 24-stündigem Rühren abgesaugt, gründlich mit Methanol gewaschen und getrocknet. Ausbeute: 1,0 g (62 % d.Th.). Das orangefarbene Produkt schmolz zum Teil zwischen 150-170° C. Nach dem Umlagern (s. XXIII) in 150 ml trockenem Xylol wurde das nunmehr rote Produkt in eine Filtrierhülse gefüllt und 6 Tage zur Reinigung mit Benzol extrahiert. Es hinterblieben 0,90 g leuchtend rotes Pulver, Schmp. > 350° C, jedoch allmählich Zersetzung beim Erhitzen auf über 300° C.

Poly-2.5-dimethoxyphenylen-(1.3)-vinylen XXX

Die klare Lösung von 1,94 g (10 mMol) XX und 8,5 g (10 mMol) XIII in 500 ml Methanol wurde analog XXIX A umgesetzt. Die grüne Farbe des Ylens verblaßte dabei nach gelblich und eine Fällung entstand erst nach mehr als zwei Std. Nach 24 Std. wurde der blaßgelbe Niederschlag in eine Filtrierhülse überführt und 4 Tage mit Äthanol extrahiert. Beim Einengen des Äthanols wurden 0,60 g hellgelbes XXX a erhalten, Schmp. (zum Teil) 110-120° C. Weiteres Extrahieren des Rohproduktes mit Benzol (2 Tage) lieferte in gleicher Weise

0,64 g hellgelbes XXX b, Schmp. (zum Teil) 130°-140° C.
Die Ausbeute (XXX a + b) betrug 39 % d. Th. Die Umlagerung
(s. XXIII) von XXX b ergab ohne sichtbare Farbänderung XXX c,
Schmp. (fast vollständig) 255-270° C.

1.3-Bis-(2.5-dimethoxystyryl)-2.5-dimethoxybenzol XXXI

1,94 g (10 mMol) XX und 10,8 g (22 mMol) XI wurden in 25 ml
DMA und 25 ml Methanol unter Rühren und Stickstoff durch
schwaches Erwärmen gelöst und dann 60 ml 0,4 m Lithiummethy-
lat zufließen gelassen, wobei sich die Mischung gelb färbte.
Nach 12-stündigem Rühren wurden 100 ml Wasser zu der Lösung
getropft, die wässrige Phase von dem ausgeschiedenen Öl ab-
dekantiert, das Öl noch einmal mit wenig Methanol überspült
und erneut dekantiert. Das gelbe Öl wurde in Benzol gelöst,
von etwas Triphenylphosphinoxid abfiltriert und das Lösungs-
mittel i.Vak. entfernt. Das rückständige Öl wurde danach
in 15 ml trockenem Xylol umgelagert (s. XXIII). Im Kühl-
schrank kristallisierten 2,9 g (63 % d. Th.) hellgelbe
Kristalle, Schmp. 145-47° C, die mit Benzol und Petroläther
gewaschen wurden. Aus Äthanol kristallisierten 2,7 g (59 %
d.Th.) hellgelbe Nadeln vom Schmp. 146-47° C.

6.5 Entmethylierung und Hydrierung der 2.5-Dimethoxyphenylen-
vinylene

1.4-Bis-[2-(2.5-dimethoxy-4-methylphenyl)-äthyl]-2.5-dimethoxy-
benzol XXXIV

4,9 g (10 mMol) XXIII, 2 g Katalysator (Pd auf Kohle) und
650 ml Essigester wurden in einen Autoklaven gebracht,
130 atm. Wasserstoff aufgedrückt und danach unter Rühren
6 Stdn. auf 220° C erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde der Kata-
lysator abfiltriert und zweimal mit etwa 250 ml Chloroform
bei 50° digeriert. Alle Filtrate wurden zur Trockne eingengt
und die weißen Rückstände zusammen aus Äthanol umkristalli-
siert. Es resultierten 4,25 g (88 % d.Th.) weiße Kristalle,
Schmp. 154- 55° C.

1.4-Bis-[2-(2.5-dimethoxyphenyl)-äthyl]-2.5-dimethoxybenzol XXXIII

Aus 5,75 g (12,5 mMol) XXV wurden durch Hydrierung (s. XXXIV) 5,0 g (86 % d.Th.) XXXIII in weißen Kristallen erhalten. Schmp. 144° - 45° C.

1.3-Bis-[2-(2.5-dimethoxyphenyl)-äthyl]-2.5-dimethoxybenzol XXXII

7,7 g (17 mMol) XXXI ergaben bei der Hydrierung (s. XXXIV) 4,15 g (54 % d.Th.) XXXII (aus Methanol) in weißen Kristallen. Schmp. 52 - 54° C.

1.3-Bis-[2-(2.5-dihydroxyphenyl)-äthyl]-2.5-dihydroxybenzol XXXV

Unter trockenem Stickstoff wurden 2,0 g (4,3 mMol) XXXII und 20 g Pyridinhydrochlorid unter Rühren drei Stdn. auf 200° C erhitzt. Danach wurde die gelblich bis bräunliche Reaktionsmischung 10 Minuten an der Luft abkühlen gelassen, noch unter Stickstoff 20 ml $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ -haltiges Wasser zugesetzt und dann die Mischung in 300 ml kaltes, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ -haltiges Wasser gegeben. Nach einigem Stehen im Kühlschrank wurde der weiße Niederschlag abgesaugt, gründlich mit kaltem Wasser gewaschen und getrocknet. Ausbeute: fast quantitativ. Schmp. 233 - 36° C (Zers.). Nach dem Umkristallisieren aus Wasser/Äthanol (unter Zusatz von $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) kristallisierte XXXV in glänzenden weißen Blättchen, Schmp. 234 - 36° C (Zers.).

1.4-Bis-[2-(2.5-dihydroxyphenyl)-äthyl]-2.5-dihydroxybenzol XXXVI

Durch Entmethylierung (s. XXXV) von 2,0 g (4,3 mMol) XXXIII wurde XXXVI in weißen Kristallen mit fast quantitativer Ausbeute erhalten, Schmp. 265 - 70° C (Zers.). Nach dem Umkristallisieren (s. XXXV) stieg der Schmp. auf 271 - 74° C (Zers.).

1.4-Bis-[2-(2.5-dihydroxy-4-methylphenyl)-äthyl]-2.5-dihydroxybenzol XXXVII

3 1/2-stündige Entmethylierung (s. XXXV) von 2,0 g (4,1 mMol) XXXIV ergab bei fast quantitativer Ausbeute XXXVII in weißen Kristallen, Schmp. 307-10° C (Zers.). XXXVII ist schwer löslich, so daß das Produkt kurz nach dem Eingießen in Wasser abgesaugt werden konnte und aus einer Mischung Wasser/Äthanol/Aceton unter Zusatz von $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ umkristallisiert werden mußte. Schmp. 310-12° C (Zers.).

1.4-Bis-(2.5-dihydroxy-4-methylstyryl)-2.5-dihydroxybenzol XXXVIII

Unter trockenem Stickstoff wurden 1,0 g (2,0 mMol) XXIII und 15 g Pyridinhydrochlorid 2 1/4 Std. unter Rühren auf 200° C erhitzt. Erst nach über einer Std. waren keine gelben Teilchen von XXIII mehr in der langsam dunkel werdenden Schmelze zu erkennen. Die Reaktionsmischung wurde 10 Minuten an der Luft abkühlen gelassen, noch unter Stickstoff 15 ml $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ -haltiges Wasser zugesetzt und die Mischung in 350 ml kaltes, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ -haltiges Wasser gegossen. Der gelbe, flockige Niederschlag wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet, wobei er sich nach dunkel grün-gelb verfärbte. Ausbeute: 400 mg (48 % d.Th.). Nach dem Umkristallisieren aus etwa 200 ml 20%igem Äthanol, dem $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ zugesetzt war, wurden 90 mg (11 % d.Th.) eines gelb-braunen Kristallisats erhalten, das sich beim Trocknen braun färbte. Schmp. > 350° C, allmähliche Zers. beim Erhitzen. Beim Aufbewahren färbte sich XXXVIII langsam schwarz.

2.2'.5.5'-Tetrahydroxystilben XXXIX

Unter trockenem Stickstoff wurden 4,0 g (13 mMol) XXIV und 20 g Pyridinhydrochlorid 70 Minuten unter Rühren auf 200° C erhitzt, wobei sich die Schmelze orange-braun färbte. Die Reaktionsmischung wurde 10 Minuten an der Luft abkühlen

gelassen, noch unter Stickstoff 20 ml $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ -haltiges Wasser zugesetzt und die Mischung in etwa 150 ml kaltes, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ -haltiges Wasser gegossen. Anschließend wurde mehrfach ausgeäthert, die Ätherphasen mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ -haltigem Wasser gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Der nach dem Abdestillieren des Äthers verbliebene Rückstand wurde aus Wasser unter Zusatz von $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ und wenig Äthanol umkristallisiert, die zuerst ausfallenden öligen Produkte verworfen, die Lösung eingeengt, gekühlt und das ausgefallene gelbe XXXIX abgesaugt. Die Ausbeute betrug etwa 8 % d.Th. In gleicher Weise wurde nochmals umkristallisiert, so daß XXXIX bei $246-48^\circ \text{C}$ (Zers.) schmolz.

6.6. Darstellung und Umsetzungen der Verbindungen mit Äthinylenbrücke

Tetrabromaddukte von XXIII, XXV und XXXI = XLII, XLI und XL

2,5 mMol XXIII, XXV oder XXXI wurden unter leichtem Erwärmen und Rühren in möglichst wenig Chloroform gelöst und bei Zimmertemperatur eine Lösung von 0,26 ml Brom (5 mMol) in 10 ml Chloroform dazugetrofft. Sofort danach wurde das Chloroform i.Vak. abdestilliert, der Rückstand in Benzol aufgenommen (bei XXXI Petroläther), abgesaugt sowie mit Benzol und Aceton gewaschen (bei XXXI Petroläther). Die Tetrabromaddukte waren anscheinend nicht einheitlich aufgebaut.

XLII: Schmp. $216-18^\circ \text{C}$ (Zers.) Br: ber. 39,45 % gef. 39,39 %

XLI: Schmp. $237-40^\circ \text{C}$ (Zers.) Br: ber. 40,87 % gef. 40,99 %

XL: Schmp. ab 95°C (klar geschmolzen bei 190°C)

Br: ber. 40,87 % gef. 41,01 %.

1.2-Bis-(2.5-dimethoxy-4-methylphenyl)-1.2-dibromäthan XLIII

6,6 g (0,02 Mol) XVII wurden mit 1,1 ml Brom umgesetzt wie bei XLII beschrieben. Die Ausbeute betrug 7,7 g (79 % d.Th.) fast weißes XLIII, Schmp. $169-72^\circ \text{C}$ (Zers.).

1.2-Bis-(2.5-dimethoxyphenyl)-1.2-dibromäthan XLIV

6,0 g (0,02 Mol) XXIV wurden mit 1,1 ml Brom umgesetzt wie bei XLII beschrieben. Die Ausbeute betrug 4,3 g (47 % d.Th.) fast weißes XLIV, Schmp. $179-82^\circ \text{C}$ (Zers.).

4.4'-Dimethyl-2.2'.5.5'-tetramethoxytolan XLV

50 g KOH wurden zu 150 ml heißem n-Butanol gegeben unter Rühren und weiterem Erhitzen (Glyzerinbad). Als das Butanol zu sieden begann, hatte sich das KOH vollständig gelöst. Der Reaktionskolben wurde darauf aus dem Bad gezogen, 9,75 g (0,02 Mol) XLIII auf einmal unter starkem Rühren hinzugegeben und anschließend 1/2 Std. auf 160° C (Badtemperatur) erhitzt. Danach wurde die Reaktionsmischung in eine große Porzellan-schale, die etwa 500 ml Wasser enthielt, gegossen und 24 Stdn. vor dem Abzug stehen gelassen. Das gelbe Produkt wurde abgesaugt, sehr gründlich mit Wasser und anschließend einmal mit Äthanol gewaschen und aus Äthanol umkristallisiert. Es resultierten 3,45 g (53 % d.Th.) schwach gelbliches, noch stilbenhaltiges XLV, das etwa bei 141-44° C schmolz. Säulenchromatografie an Kieselgel (Eluationsmittel: $\text{CCl}_4/\text{CHCl}_3 = 1/1$) lieferte nach Umkristallisieren aus Äthanol 2,5 g (38 % d.Th.) weiße Kristalle vom Schmp. 145-46° C.

2.2'.5.5'-Tetramethoxytolan XLVI

Wie bei XLV beschrieben wurden 9,2 g (0,02 Mol) XLIV umgesetzt und aufgearbeitet. Es resultierten 2,7 g (45 % d.Th.) weiße Kristalle vom Schmp. 131-32° C.

1.1-Bis-(2.5-dimethoxy-4-methylphenyl)-2.2-dibromäthan XLVII

Zu einer Mischung von 30,4 g (0,2 Mol) 2.5-Dimethoxytoluol, 27,6 g (0,1 Mol) Dibromacetaldehyddiäthylacetal und 20 ml Eisessig wurden unter Rühren in 20 Minuten 30 ml konz. Schwefelsäure getropft. Die Temperatur wurde dabei durch Kühlung zwischen 18 und 25° C gehalten. Nach Beendigung des Eintropfens wurde noch weitere 10 Minuten gerührt. Danach wurde die Reaktionsmischung in Wasser gegossen, das sich absetzende gelbe Öl ausgeäthert, die Ätherphase mit Wasser, Natriumbikarbonatlösung und Wasser gewaschen und mit Kalziumchlorid getrocknet. Nach Abdestillieren des Äthers i.Vak. wurde der schwach gelbliche Rückstand mit Äthanol verrieben, wobei XLVII in weißen Kristallen erhalten wurde. Nach Absaugen, Waschen mit Äthanol und Trocknen wogen die weißen Kristalle 19,8 g (41 % d.Th.) und schmolzen bei 109-11° C. Nach nochmaligem Umkristallisieren aus Äthanol stieg der

Schmp. auf 111-12° C.

XLV und 1.1.-Bis-(2.5-dimethoxy-4-methylphenyl)-2-brom-
äthen XLVIII

5 g (0,13 Gr.-atom) Kalium wurden in Portionen zu etwa 500 ml flüssigem Ammoniak in einem Dewargefäß gegeben und unter Rühren gelöst. Nachdem sich das Kalium, unterstützt durch Zugabe von wenig Eisensulfat, zu Kaliumamid umgesetzt hatte, wobei sich die tiefblaue Lösung völlig entfärbte, wurden 9,8 g (0,02 Mol) XLVII in 100 ml trockenem Äther in 1/2 Std. unter Rühren zugetropft, wobei sich die Reaktionsmischung leuchtend gelb färbte. Nach weiterem halbstündigem Rühren wurde die Reaktionsmischung in eine große Porzellanschale überführt und unter Rühren das Ammoniak verdampfen gelassen. Nach dem Stehen über Nacht wurde der gelbe Rückstand mit Wasser digeriert, abgesaugt sowie sorgfältig mit Wasser und mit Methanol gewaschen. Nach dem Trocknen wog das schmutzig-weiße Gemisch von XLV und XLVIII 3,8 g. In der DC zeigte XLVIII einen deutlich größeren R_F -Wert als XLV (Fließmittel: Benzol/Cyclohexan = 80/20). Eine Aufschlammung des Gemisches in Äther wurde nochmals wie zuvor beschrieben behandelt, jedoch 2 Stdn. im Dewargefäß gerührt. Dabei nahm die Reaktionsmischung anfangs eine himbeerrote Farbe an, die dann allmählich verblaßte. Der gelbe Rückstand wurde mit Wasser und mit Methanol gewaschen und aus Äthanol umkristallisiert. Es resultierten 1,35 g (21 % d.Th.) noch gelbliches XLV vom Schmp. 142-45° C, das zur völligen Reinigung wie schon beschrieben chromatografiert wurde.

Aus der gelben Mutterlauge kristallisierten etwa 150 mg XLVIII. Zweimaliges Umkristallisieren aus Äthanol ergab XLVIII in weißen Kristallen vom Schmp. 115-16° C. Zur präparativen Darstellung von XLVIII wird am besten das nach einmaliger Behandlung von XLVII mit Kaliumamid erhaltene Gemisch von XLV und XLVII chromatografisch getrennt.

2-(2.5-Dihydroxy-4-methylphenyl)-5-hydroxy-6-methylbenzofuran XLIX

Unter trockenem Stickstoff wurden 1,30 g (4 mMol) XLV und 7 g Pyridinhydrochlorid eine Std. unter Rühren auf 200° C (Glyzerinbad) erhitzt. Der Kolben mit der hellbraunen Schmelze wurde aus dem Bad gezogen, 10 Minuten abkühlen gelassen und noch unter Stickstoff 7 ml Na₂S₂O₄-haltiges Wasser zugesetzt. Die Reaktionsmischung wurde in etwa 80 ml Na₂S₂O₄-haltiges Wasser gegossen, der gelbliche Niederschlag abgesaugt, gründlich mit Wasser gewaschen und getrocknet. Es resultierten 0,95 g (88 % d.Th.) gelbliche Kristalle vom Schmp. 221-22° C (Zers.). Durch Sublimieren i.Vak. oder weiteres Umkristallisieren aus Wasser/Äthanol unter Zusatz von wenig Na₂S₂O₄ stieg der Schmp. der weißen Kristalle von XLIX auf 232-33° C (Zers.).

2-(2.5-Dihydroxyphenyl)-5-hydroxybenzofuran L

0,75 g (2,5 mMol) XLVI wurden umgesetzt wie bei XLIX beschrieben und die Reaktionsmischung in etwa 40 ml Wasser gegossen. Erst nach längerem Stehen im Eisbad kristallisierten 0,32 g (53 % d.Th.) L in Form weißer Kristalle aus. Schmp. 204-06° C (Zers.). Nach dem Sublimieren i.Vak. oder nach weiterem Umkristallisieren (s. XLIX) stieg der Schmp. auf 207-08° C (Zers.).

2.2'.5.5'-Tetrahydroxybenzil LIII

Unter trockenem Stickstoff wurden 6,6 g (0,02 Mol) 2.2'.5.5'-Tetramethoxybenzil in 200 ml trockenem Benzol unter Rühren bei 80° C gelöst und anschließend 33 g (12,5 ml) Bortribromid (0,13 Mol) in 15 Minuten dazugetropt. Schon mit den ersten Tropfen färbte sich die Reaktionsmischung intensiv rot und bald setzte sich ein dunkler Niederschlag an der Kolbenwand ab. Allmählich löste sich der Niederschlag und nach 2 Stdn. schwammen nur noch wenige dunkle Flocken in der hellroten Lösung. Nach 3 Stdn. wurde die Reaktionsmischung schnell durch eine große heiße Fritte (G 3) in etwa 500 ml Eiswasser gesaugt. Der gelbe Niederschlag wurde abgesaugt, gründlich mit Wasser gewaschen, getrocknet und anschließend mehrmals mit Äther digeriert, bis der Rückstand nur noch schwach gelb-

lich aussah. Die gelben Ätherauszüge wurden vereinigt, der Äther i.Vak. abdestilliert und der gelbe, kristalline Rückstand in der Siedehitze in etwa 15 ml Äthanol gelöst. Zu der siedenden Lösung wurden ungefähr 200 ml Benzol in kleinen Portionen gegeben und danach noch heiß filtriert. Es resultierten 1,0 g (18 % d.Th.) gelbe Kristalle vom Schmp. $239-41^{\circ}\text{C}$ (Zers.), die geringfügig durch Borverbindungen verunreinigt waren (grüne Flammenfärbung). Versuche, LIII durch weiteres Umkristallisieren völlig rein zu erhalten, verliefen unbefriedigend. Aus der Mutterlauge ließen sich durch Einengen noch 1,25 g weniger reines LIII vom Schmp. $228-30^{\circ}\text{C}$ (Zers.) isolieren.

6.7. Umsetzungen mit Hilfe der Schill-Reaktion

Bis-[4-methylbenzochinon-(2.5)-yl]-methan G

Zu einer Aufschlammung von 3,2 g (0,01 Mol) Bis-(2.5-dimethoxy-4-methylphenyl)-methan in 70 ml Eisessig wurden bei Zimmertemperatur unter Rühren und Stickstoff 70 ml konz. Salpetersäure in einem Guß gegeben. Die Reaktionsmischung färbte sich sofort gelb und danach allmählich orange. Die Kristalle lösten sich schnell. Nach 15 Minuten wurde die klare Lösung in 300 ml Wasser gegossen, mehrfach mit Benzol extrahiert und die vereinigten Benzolextrakte mit Wasser gewaschen, bis ein pH-Wert von 3-4 erreicht war. Nach dem Trocknen der benzolischen Lösung wurde das Benzol i.Vak. abdestilliert und die gelben Kristalle aus Äthanol umkristallisiert. Es wurden 0,60 g (23 % d.Th.) leuchtend gelbe Nadeln vom Schmp. $157-59^{\circ}\text{C}$ (Zers.) erhalten.

1.2-Bis-[4-methylbenzochinon-(2.5)-yl]-äthan H

Zu 3,3 g (0,01 Mol) fein gemörsertem 1.2-Bis-(2.5-dimethoxy-4-methylphenyl)-äthan in 150 ml Eisessig wurden bei Zimmertemperatur unter Rühren und Stickstoff 70 ml konz. Salpetersäure in einem Guß gegeben. Nach 20 Minuten wurde die Reaktionsmischung in 1 l Wasser eingerührt, der gelbe Nieder-

schlag abgesaugt, mit Wasser neutral gewaschen und getrocknet. Die gelben Kristalle wogen 2,5 g und ergaben aus Äthanol/Benzol 2,0 g (74 % d.Th.) leuchtend gelbe Kristalle vom Schmp. 199-200° C (Zers.).

1.4-Bis-(2-[4-methylbenzochinon-(2.5)-yl]-äthyl)-benzochinon-(2.5) LIV

Zu 1,24 g (2,5 mMol) fein gemörsertem XXXIV in 150 ml Eisessig wurden bei Zimmertemperatur unter Rühren und Stickstoff 35 ml konz. Salpetersäure in einem Guß gegeben. Nach 25 Minuten wurde die Reaktionsmischung im Glyzerinbad innerhalb von 30 Minuten auf 60° C erwärmt, 35 ml konz. Salpetersäure zugesetzt, 5 Minuten bei 60° C gehalten und danach an der Luft abkühlen gelassen. Nach insgesamt 2 1/2 Stdn. wurde die Reaktionsmischung in etwa 500 ml Wasser eingerührt, der gelbe Niederschlag abgesaugt, gründlich mit Wasser und danach mit Methanol gewaschen und getrocknet. Das gelbe LIV wog 0,815 g und schmolz bei 235-37° C (Zers.). Aus Eisessig resultierten 0,70 g (70 % d.Th.) leuchtend gelbe Blättchen vom Schmp. 239-41° C (Zers.).

1.2-Bis-(2.5-dimethoxy-4-methylphenyl)-1-methoxy-2-nitroäthan LV

Zu 3,3 g (0,01 Mol) fein gemörsertem XVII in 150 ml Eisessig wurden bei Zimmertemperatur unter Rühren und Stickstoff 7 ml konz. Salpetersäure in einem Guß hinzugesetzt. In etwa 2 Minuten entstand eine klare, orange-braune Lösung. Sofort danach wurde die Reaktionsmischung in etwa 1,5 l Wasser eingerührt, der Niederschlag abgesaugt, mehrfach mit Wasser gewaschen und in Benzol gelöst. Die benzolische Lösung wurde mit Wasser neutral gewaschen, getrocknet, das Benzol i.Vak. abdestilliert und das rot-braune Öl in wenig Methanol gelöst. Die Lösung wurde ohne zu Erwärmen i.Vak. langsam eingeengt, wobei LV kristallisiert. Nach dem Stehen über Nacht im Kühlschrank

wurden die Kristalle abgesaugt, mit Methanol gewaschen und getrocknet. Danach wog das blaß orange-gelbe LV 1,75 g (43 % d.Th.) und schmolz bei 129-33° C. Umkristallisieren aus Methanol ergab LV in weißen Kristallen vom Schmp. 136-37°C.

1.2-Bis-(2.5-dimethoxy-4-methylphenyl)-1-äthoxy-2-nitroäthan LVI

LVI wurde völlig analog LV erhalten, wenn Methanol durch Äthanol ersetzt wurde. Das rohe LVI wog 2,4 g (57 % d.Th.) und schmolz bei 140-44° C. Weiteres Umkristallisieren aus Äthanol führte zu einem Schmp. von 147-48° C.

α -Nitro-4.4'-dimethyl-2.2'.5.5'-tetramethoxystilben LVII

LV oder LVI wurden an Kieselgel chromatografiert, wobei die Substanzen in Chloroform gelöst aufgetragen und mit $\text{CHCl}_3/\text{CCl}_4 = 50/50$ eluiert wurden. Schon bald nach dem Auftragen entstand eine gelbe Zone, deren Farbe allmählich in orange-gelb überging. Zuerst wurde LVII eluiert, gefolgt von unumgesetzten LV oder LVI. Da die Zonen nicht sauber getrennt waren, wurde ein Fraktionssammler benutzt. Aus Äthanol fiel LVII in orange-gelben Kristallen mit einer Ausbeute von 35-40 % d.Th. an. Der Schmp. lag bei dem frisch umkristallisierten LVII meist bei 114,5-15,5° C, stieg jedoch nach dem Aufbewahren auf 135-36° C.

1.2-Bis-(2.5-dimethoxy-4-methylphenyl)-2-nitroäthan LVIII

200 mg käuflicher Katalysator (Pd auf Kohle) wurden in etwa 100 ml Essigester vorhydriert, 375 mg (1 mmol) LVII hinzugespült und unter Schütteln hydriert. Die Wasserstoffaufnahme erfolgte sehr langsam, so daß nochmals 200 mg Katalysator zugesetzt wurden. Nach 24 Std. wurde die Hydrierung abgebrochen, vom Katalysator abfiltriert und die farblose Lösung zur Trockne eingeengt. Das Öl wurde in Äther aufgenommen, die Ätherphase mehrfach mit Salzsäure und danach einmal mit Natronlauge gewaschen. Die Ätherphase wurde getrocknet, der Äther i.Vak. abdestilliert und der

Rückstand aus Methanol umkristallisiert. Es resultierten 50 mg (13 % d.Th.) gelbliche Kristalle vom Schmp. 99-100° C. Das sich in der salzsauren Lösung befindliche Amin wurde nicht untersucht.

2-(2.5-Dimethoxy-4-methylphenyl)-3(?) -nitro-5-methoxy-6-methylbenzofuran LIX

Zu 330 mg (1mMol) fein gemörsertem XLV in 15 ml Eisessig (rA) wurden bei Zimmertemperatur unter Rühren und Stickstoff 0,7 ml konz. Salpetersäure (pA) gegeben. Dabei trat im ersten Moment eine schmutzig-grüne Färbung auf, die anschließend in orange-rot überging. Nach etwa 4 Minuten hatte sich XLV völlig gelöst. Nach weiteren 2 Minuten wurde die Reaktionsmischung in Wasser gegossen, der gelbe Niederschlag abgesaugt, mehrfach mit Wasser gewaschen und in Benzol gelöst. Die benzolische Lösung wurde mit Wasser neutral gewaschen, getrocknet und das Benzol i.Vak. abdestilliert. Aus Methanol kristallisierten 155 mg (43 % d.Th.) LIX in Form gelber Nadeln mit dem Schmp. 169-70° C.

2-[4-Methylbenzochinon-(2.5)-yl]-3(?) -nitro-5-methoxy-6-methylbenzofuran LX

330 mg (1mMol) XLV wurden mit 7,5 ml konz. Salpetersäure (pA) umgesetzt wie für LIX beschrieben. Nach 15 Minuten wurde die trübe Reaktionsmischung in Wasser eingerührt, der braun-rote Niederschlag abgesaugt und wie bei LIX behandelt. Aus Methanol kristallisierten 55 mg (17 % d.Th.) LX in Form roter Kristalle, die unter vorheriger Erweichung bei 188-92° C (Zers.) schmolzen. Nach erneutem Umkristallisieren aus Äthanol stieg der Schmp. der roten Nadeln auf 190-92° C (Zers.).

Die Redox titrationen

wurden wie bereits beschrieben⁶⁰⁾ durchgeführt. Auf eine Vorreduktion und den Zusatz von Pd-sol konnte verzichtet werden. Der Reinstickstoff wurde nachgereinigt⁶²⁾. Meß-

instrument war ein "Präzisions-pH-Meter" der Firma Knick, Type 350 (0,001 pH bzw. 0,1 mV abschätzbar).

Alle Schmelzpunkte wurden mit der Apparatur nach KOFLER bestimmt und sind unkorrigiert. Er litt die Substanz Zersetzung, wurde der Heiztisch auf etwa 15° C unterhalb des Schmelzpunktes vorgeheizt.

Die NMR-Spektren wurden mit einem NMR-Spektrometer der Firma Varian, Type A 60, aufgenommen. In allen Fällen diente TMS als innerer Standart. Für die Aufnahme der Spektren und die Unterstützung bei der Interpretation danke ich Frau B.Donnors, Frl. S.Heydolph und Herrn Prof.Dr.D.Rewicki. Die Massenspektren wurden mit einem Gerät der Firma Varian, Type M 66, erhalten, mit dem metastabile Peaks nicht nachweisbar sind. Angegeben werden die stärksten und die Peaks mit den größten $\frac{m}{e}$ -Werten. Die Intensitätsangaben dienen nur zur Orientierung, da die $\frac{m}{e}$ -Werte nicht im gesamten Bereich der Spektren mit konstantem Ionenstrom aufgenommen wurden. Für die Aufnahme der Spektren und die Unterstützung bei der Interpretation danke ich Frl. U.Meyer und Herrn Dr. H.-J.Förster. Für die Aufnahme der IR-Spektren danke ich Frau E.Sommer und für die Ausführung der Analysen Frau M.Bunjevac, Frl. C.Foit und Frau U.Kamprath. Mein besonderer Dank gilt ferner Herrn Dr. G. Koßmehl für seine Unterstützung bei der Ausführung der elektrischen Leitfähigkeitsmessungen.

7. Zusammenfassung

(Alle durch Zahlensymbole bezeichneten Verbindungen unter Kennzeichnung der erstmals dargestellten zeigt die Übersichtstabelle S. 4-7)

Ziel der vorliegenden Arbeit war die Synthese von Modellsubstanzen für Redoxharze mit dem Redoxsystem Hydrochinon-p-Benzochinon. Das Redoxverhalten der Modellsubstanzen sollte durch potentiometrische Titration ermittelt werden. Für eine ganze Reihe Methoxygruppen enthaltende Verbindungen trat als wichtiger Gesichtspunkt die Untersuchung ihrer Halbleitereigenschaften hinzu.

Besonders aufschlußreich sollte die potentiometrische Titration von Verbindungen sein, in denen zwei Hydrochinonkerne über Alkylenbrücken verschiedener Länge verknüpft sind. Dadurch war die Frage zu klären, ob und inwieweit sich die beiden Redoxsysteme gegenseitig beeinflussen. In Fortführung der Diplomarbeit, die die Darstellung der Verbindungen mit Methylen- und Äthylenbrücke beschreibt, wurde deshalb hier die Synthese der Verbindungen mit einer Trimethylenbrücke, 1.3-Bis-(2.5-dihydroxyphenyl)-propan III, und zum Zwecke von Vergleichsmessungen 1-(2.5-Dihydroxyphenyl)-3-(2-hydroxyphenyl)-propan II und 1-(2.5-Dihydroxyphenyl)-3-phenylpropan I in Angriff genommen. Ausgehend von 2.2'.5.5'-Tetrahydroxychalkon (zur Darstellung von III) und von 2.2'.5'-Trihydroxychalkon (für II) wurden durch katalytische Hydrierung erstmals 2.2'.5.5'-Tetrahydroxyhydrochalkon VIII und 2.2'.5'-Trihydroxyhydrochalkon VII erhalten. Die Reduktion der Ketone VIII und VII sowie des bekannten 2'.5'-Dihydroxyhydrochalkons VI (zur Darstellung von I) wurde nach den Methoden von Clemmensen, Nightingale und Wolfrom versucht. Für die Methode von Wolfrom wurden die Hydrochalkone VI-VIII mit Dithioäthylenglykol umgesetzt. Mit zunehmender Anzahl

der phenolischen Hydroxygruppen (von VI nach VIII) steigerte sich die Empfindlichkeit der Thioketale. So wurden nur 2-(2.5-Dihydroxyphenyl)-2-(2-phenyläthyl)-dithiolan-1.3 IX und 2-(2.5-Dihydroxyphenyl)-2-[2-(2-hydroxyphenyl)-äthyl]-dithiolan-1.3 X neu erhalten. IX ließ sich in I überführen. Die Darstellung von III gelang durch Reduktion des 2.2'.5.5'-Tetrahydroxychalkons in einem Schritt nach der Methode von Papa.

Bei der Überprüfung, ob Methoxy- statt Hydroxychalkone günstigere Ausgangsprodukte sind, wurde eine glatte, durch das Sonnenlicht verursachte Dimerisierung des gelben 2.2'.5'-Trimethoxychalkons IV beobachtet. Das weiße, bisher nicht beschriebene Dimere V hat höchstwahrscheinlich die Struktur eines Bis-(2.5-dimethoxybenzoyl)-bis-(2-methoxyphenyl)-cyclobutans. Eine Übersicht der erstmals dargestellten Verbindungen zeigt Tab. 1, S. 17.

Der Ersatz der gesättigten Alkylenbrücken $-(CH_2)_x-$ (z.B. in III) durch ungesättigte Vinylenbrücken $-CH=CH-$ oder Äthinylenbrücken $-C\equiv C-$ ließ eine stärkere, das Potential beeinflussende Wechselwirkung zwischen den beiden Hydrochinonsystemen erwarten. Zur Darstellung von Vinylenbrücken bot sich besonders die Wittig-Reaktion an, die auch die Verknüpfung von mehr als zwei aromatischen Kernen zuläßt, jedoch nicht, daß Ausgangsverbindungen mit freien phenolischen Hydroxylgruppen eingesetzt werden. Deshalb dienten erstens bekannte und neue Triphenylphosphoniomethyl-2.5-dimethoxyaryl-halogenide als Ausgangssubstanzen, wobei 2.5-Dimethoxybenzyl-triphenylphosphoniumbromid XI, [1.3-Bis-(triphenylphosphoniomethyl)-2.5-dimethoxybenzol]-dibromid XIII und [4-Methyl-2.2'.5.5'-tetramethoxy-4'-triphenylphosphoniomethylstilben]-bromid XVI (charakterisiert in Tab. 2, S. 20) neu dargestellt wurden. Als zweite Komponente wurden bekannte und neue 2.5-dimethoxysubstituierte aromatische Aldehyde eingesetzt. Neu dargestellt wurden 2.5-Dimethoxyisophthalaldehyd XX

(nach Sommelet und nach Hass und Bender), 4.4'-Diformyl-2.2'.5.5'-tetramethoxystilben XXI und 4-Formyl-4'-methyl-2.2'.5.5'-tetramethoxystilben XXII. Tab. 3, S. 24, charakterisiert neben XXI und XXII das bekannte 4.4'-Dimethyl-2.2'.5.5'-tetramethoxystilben XVII und das bekannte, hier erstmals nach Wittig dargestellte 2.2'.5.5'-Tetramethoxystilben XXIV.

Mit Hilfe der Wittig-Reaktion gelang die Darstellung von 8 neuen 1.4- und 1.3-verknüpften oligomeren und polymeren 2.5-Dimethoxyphenylen-vinylenen (allgemeine Formeln S. 18), deren Halbleitereigenschaften untersucht wurden. Tab. 4, S. 27, charakterisiert die 1.4-verknüpften 2.5-Dimethoxyphenylen-vinylene, Tab. 5, S. 32, die 1.3-verknüpften. Außerdem werden in Tab. 5 die Dreikernverbindungen XXXI, XXV und XXIII verglichen.

Entmethylierungsversuche der Dreikernverbindungen XXXI, XXV und XXIII verliefen negativ mit Bortribromid/Benzol oder HBr/Eisessig. Pyridinhydrochlorid führte nur bei XXIII zur Hexahydroxyverbindung XXXVIII (Tab. 5), die sich jedoch wegen ihrer Empfindlichkeit und ihrer geringen Löslichkeit als kaum zu Redoxmessungen geeignet erwies. Ferner glückte die Entmethylierung der Zweikernverbindung XXIV zur ebenfalls bisher unbekannten Tetrahydroxyverbindung XXXIX (Tab. 7, S. 44).

An die Doppelbindungen der Dreikernverbindungen XXXI, XXV und XXIII ließ sich Brom zu den neuen, sterisch nicht einheitlichen Tetrabromaddukten XL, XLI und XLII addieren, während die Hydrierung zu den neuen Dreikernverbindungen XXXII, XXXIII und XXXIV (charakterisiert in Tab. 5, S. 32) führte. Durch Entmethylierung der letzteren wurden drei neue Redox-Modellssubstanzen mit jeweils drei Hydrochinonsystemen XXXV, XXXVI und XXXVII (charakterisiert in Tab. 5, S. 32) erhalten.

Als Verbindungen mit Äthinylenbrücke wurden erstmalig 4.4'-Dimethyl-2.2'.5.5'-tetramethoxytolan XLV und 2.2'.5.5'-Tetramethoxytolan XLVI dargestellt. Die Synthese erfolgte durch Bromanlagerung an die entsprechenden Stilbene XVII und XXIV zu den neuen, sterisch nicht einheitlichen Dibromaddukten XLIII und XLIV und zweimalige HBr-Abspaltung. XLV konnte außerdem auf folgendem Wege erhalten werden. Kondensation von Dibromacetal mit 2.5-Dimethoxytoluol ergab das bisher nicht in der Literatur beschriebene 1.1-Bis-(2.5-dimethoxy-4-methylphenyl)-2.2-dibromäthan XLVII. Einwirkung von überschüssigem Kaliumamid in flüssigem Ammoniak auf XLVII lieferte ein Substanzgemisch. Unter zweimaliger HBr-Abspaltung, gefolgt von Fritsch-Buttenberg-Wiechell-Umlagerung, entstand das gewünschte XLV, daneben jedoch durch einmalige HBr-Abspaltung das bisher ebenfalls unbekannte 1.1-Bis-(2.5-dimethoxy-4-methylphenyl)-2-bromäthen XLVIII, so daß nochmals mit Kaliumamid umgesetzt werden mußte.

Die Behandlung von XLV bzw. XLVI mit Pyridinhydrochlorid führte nicht zu den gewünschten Tetrahydroxytolanen, sondern durch Ringschluß einer 2-ständigen Hydroxygruppe mit der reaktiven $C\equiv C$ -Dreifachbindung zu dem bisher nicht beschriebenen 2-(2.5-Dihydroxy-4-methylphenyl)-5-hydroxy-6-methylbenzofuran XLIX bzw. 2-(2.5-Dihydroxyphenyl)-5-hydroxybenzofuran L. Diese Reaktion stellt einen interessanten Zugang zum 2-Phenylbenzofuran-System dar und dürfte, da sie auch bei andern stabilen Substituenten anwendbar sein müßte, präparativ wertvoll sein. Reaktionsübersicht 1, S. 40, und Tab. 6, S. 41, charakterisieren die Verbindungen XLIII-L. Versuche, die gewünschten Tetrahydroxytolane auf anderem Wege herzustellen, ergaben lediglich drei in der Literatur noch nicht beschriebene Zwischenprodukte (Tab. 7, S. 44).

Nach Schill führt die Umsetzung von 2.5-disubstituierten Hydrochinondialkyläthern mit Salpetersäure in Eisessig zu entsprechenden p-Benzochinonen. Die Anwendbarkeit der Schill-Reaktion zur Darstellung von über C-C-Bindungen verknüpften Bis- und Trischinonen wurde eingehend geprüft. Es zeigte sich, daß über Alkylenbrücken verbundene Bis- und Trischinone schnell und bequem mit guter Ausbeute aus den entsprechenden Methoxyverbindungen darstellbar waren, so daß dieses Verfahren anderen Syntheswegen meistens überlegen ist. Neu erhalten wurde 1.4-Bis-(2-[4-methylbenzochinon-(2.5)-yl]-äthyl)-benzochinon-(2.5) LIV (Formel S. 47, vgl. Tab. 8, S. 53).

Beim Übergang von Alkylen- zu Vinylenbrücken, untersucht an dem Stilben XVII, verlief die Schill-Reaktion nicht mehr so einheitlich. Hauptsächlich entstand ein nitriertes Chinon. Um zu entscheiden, ob die Nitrierung erst nach der Bischinonbildung stattfindet, wurde die Umsetzung unter Verminderung der Salpetersäuremenge bei verkürzter Reaktionsdauer durchgeführt. Dabei ließ sich ein nicht sehr stabiles "Primärprodukt" isolieren, das noch alle Methoxygruppen, aber schon eine Nitrogruppe enthielt. Die Struktur des "Primärproduktes" konnte noch nicht eindeutig geklärt werden. Der Angriffspunkt der Nitroniumionen muß jedoch in der Vinylenbrücke sein, wie die nachstehende Reaktionsfolge beweist: ¹⁾Anlagerung von Methanol (oder Äthanol) zu 1.2-Bis-(2.5-dimethoxy-4-methylphenyl)-1-methoxy (oder äthoxy)-2-nitroäthan LV (oder LVI), ²⁾Abspaltung des Alkohols zu α -Nitro-4.4'-dimethyl-2.2'.5.5'-tetramethoxystilben LVII und ³⁾Hydrierung zu 1.2-Bis-(2.5-dimethoxy-4-methylphenyl)-2-nitroäthan LVIII. Reaktionsübersicht 2, S. 52, und Tab. 8, S. 53, charakterisieren die neuen Verbindungen LV - LVIII.

Beim Übergang zur Äthinylenbrücke, untersucht an dem Tolan XLV, verlief die Schill-Reaktion erneut in anderer Weise. Hier gelang keine vollständige Entmethylierung, da die Tolanstruktur nicht erhalten bleibt. Je nach Reaktionsbedingungen

entstand entweder 2-(2.5-Dimethoxy-4-methylphenyl)-3(?) - nitro-5-methoxy-6-methylbenzofuran LIX oder 2-[4-Methylbenzochinon-(2.5)-yl]-3(?) - nitro-5-methoxy-6-methylbenzofuran LX (Formeln S. 55 und S. 56, vgl. Tab. 8, S. 53). Die Nitrogruppe befindet sich dabei höchstwahrscheinlich in 3-Stellung des Benzofuranringes.

Zur Bestimmung des Redoxverhaltens wurden die Modellsubstanzen oxydativ potentiometrisch titriert. Der Vergleich der symmetrischen Titrationskurven von 1.3-Bis-(2.5-dihydroxyphenyl)-propan III (elektrochem. tetravalent) und 1-(2.5-Dihydroxyphenyl)-3-phenylpropan I (elektrochem. bivalent) zeigt eindeutig, daß sich in III beide Redoxsysteme beeinflussen, da sowohl das Mittelpunktspotential von III E_m ($E_{50\% \text{ Ox.}}$) = 648 mV (20° C ; $\text{pH}=0$) als auch das Indexpotential E_i ($E_{75\% \text{ Ox.}} - E_m = E_m - E_{25\% \text{ Ox.}}$) = 16 mV angehoben ist gegenüber I mit $E_m = 646 \text{ mV}$ und $E_i = 14 \text{ mV}$. E_i müßte nach der Statistik in beiden Fällen 13,9 mV (20° C) betragen, sofern keine Beeinflussung vorliegt. Noch stärker kommen die Unterschiede bei einem Vergleich der III und I entsprechenden Verbindungen mit Äthylen- und Methylenbrücke zum Ausdruck. Eine Gegenüberstellung der tetravalenten Systeme Bis-(2.5-dihydroxyphenyl)-methan LXI ($E_m = 667 \text{ mV}$; $E_i = 21,5 \text{ mV}$), 1.2-Bis-(2.5-dihydroxyphenyl)-äthan LXII ($E_m = 653 \text{ mV}$; $E_i = 18,5 \text{ mV}$) und III ($E_m = 648 \text{ mV}$; $E_i = 16 \text{ mV}$) beweist, daß die gegenseitige Beeinflussung der Redoxsysteme mit steigender Anzahl der Methylenbrückenglieder wie erwartet sinkt und bei III nur noch schwach vorhanden ist. In Tab. 9, S. 62, sind die Ergebnisse der Redox titrationen bi- und tetravalenter Systeme zusammengefaßt. Die Wechselwirkung der Redoxsysteme wird, wie schon in der Literatur angegeben, auf induktive Effekte zurückgeführt und damit das Auftreten der erhöhten Indexpotentiale bei den untersuchten tetravalenten Systemen interpretiert sowie die möglichen Kurventypen erörtert. Von den hexavalenten Systemen konnte auf Grund der Löslichkeit nur XXXV vollständig vermessen werden (25° C ; $\text{pH} = 1,30$). Die Kurve verläuft im ersten Drittel steiler als in den folgenden und zeigt drei Wendepunkte. Nach einem

bereits bekannten Verfahren wurden die charakteristischen Größen der bivalenten Einzelschritte berechnet sowie der Kurvenverlauf durch Betrachtung der induktiven Substituenteneinflüsse qualitativ interpretiert (Tab. 10, S. 68).

Bei der Untersuchung der elektrischen Leitfähigkeit der 2.5-Dimethoxyphenylen-vinylene interessierte nicht nur die gemessene Leitfähigkeit als solche, sondern auch ihre Beeinflussung durch cis- bzw. trans-Konfiguration und durch 1.3- bzw. 1.4-Verknüpfung. Es zeigte sich, daß die cis-Konfiguration zu einer geringeren Leitfähigkeit führt. Wurde nämlich das 1.4-verknüpfte Polymere XXIX a nach Reinigung in der bei der Wittig-Reaktion anfallenden uneinheitlichen cis-trans-Form vermessen, betrug die Leitfähigkeit $\sigma = 10^{-15} \text{ Ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ bei 298°K. Nach dem Versuch, die Vinylengruppen möglichst weitgehend in die trans-Form zu überführen, stieg die Leitfähigkeit auf $\sigma = 3,0 \cdot 10^{-10} \text{ Ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Vergleicht man den für das gleichfalls umgelagerte 1.3-verknüpfte Polymere XXX b gefundenen Wert von $\sigma \sim 10^{-13} \text{ Ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ (bei 403°K!) damit, erkennt man den leitfähigkeitsenkenden Einfluß der 1.3- gegenüber der 1.4-Verknüpfung. Die höchste Leitfähigkeit zeigte der 1.4-verknüpfte all-trans-Fünfkern XXVII mit $\sigma = 2,0 \cdot 10^{-6} \text{ Ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Sämtliche Meßwerte sind in Tab. 11, S. 72, zusammengestellt.

8. Literaturverzeichnis

- 1) R.GRIESSBACH, H.LAUTH u. E.MEIER, DRP 85 b, 1120,
F 7608 vom 8.6.1944; H.LAUTH, DBP 972 626 (1944);
C. 1960, 8640
- 2) G.MANECKE in Houben-Weyl, Band I/1, S. 605
- 3) H.G.CASSIDY, J. Amer. chem. Soc. 71 (1949) 402
- 4) G.MANECKE, Z. Elektrochem, Ber. Bunsenges. physik.Chem.
57 (1953) 189
- 5) S.E.HUNT u. A.S.LINDSEY, Chem. and Ind. 1961, 1272
- 6) H.v.EULER, E.ADLER et al., Arkiv Kemi, Mineral. och Geol.
15A (1941) Nr. 11; 15B (1941) Nr. 10; 16A (1943) Nr. 11
- 7) D.ZERPNER, Diplomarbeit, Freie Universität Berlin,
Mai 1964
G.MANECKE u. D.ZERPNER, Makromolekulare Chem. 108 (1967)
198
- 8) Zusammenfassung: A.MAERCKER in Organic Reactions 14 (1965)
270
- 9) G.N.VYAS u. N.M.SHAH, J. Indian Chem. Soc. 26 (1949) 273
- 10) S.P.SHAH u. N.M.SHAH, Chem. Ber. 97 (1964) 1453
- 11) M.K.SEIKEL, M.J.LOUNSBURY u. SU-CHU WANG, J.org-Chemistry
27 (1962) 2952
- 12) H.SIMONIS u. S.DANISCHEWSKI, Ber. dtsh. chem. Ges. 59
(1926) 2914
- 13) R.E.MOSER u. H.G.CASSIDY, J.org.Chemistry 30 (1965) 2602
- 14) G.S.SAVKAR, K.V.BOKIL u. K.S. NARGUND, J. Univ. Bombay 9,
Pt.3 (1940) 150 nach C.A. 35 (1941) 6946 (4)
- 15) G.N.VYAS u. N.M.SHAH, J. Indian chem. Soc. 28 (1951) 75
- 16) H.STOBBE u. A.HENSEL, Ber. dtsh. chem. Ges. 59 (1926)
2260

- 17) Zusammenfassung: A.MUSTAFA in Chem. Rev. 51 (1952) 1,
s.a. A.SCHÖNBERG, Preparative Organic Photochemistry,
Springer-Verl. Berlin-Heidelberg-New York 1968
- 18) G.BARGELLINI u. M.FINKELSTEIN, Gazz.chim.ital. 42II
(1912) 417
- 19) P.KLINKE u. H.GIBIAN, Chem.Ber. 94 (1961) 26
- 20) T.R.INGLE, N.L. PHALNIKAR u. B.V.BHIDE, J.Indian chem.Soc.
26 (1949) 569
- 21) D.NIGHTINGALE u. H.D.RADFORD, J.org.Chemistry 14 (1949)
1089
- 22) R.COMER, K.FOLKERS u. H.ADKINS, J.Amer.chem.Soc. 53 (1931)
2012
- 23) M.L.WOLFROM u. J.V.KARABINOS, J.Amer.chem.Soc. 66 (1944)
909
- 24) H.HAUPTMANN u. B.WLADISLAW, J.Amer.chem.Soc. 72 (1950) 707
- 25) E.C.KLEIDERER u. E.C.KORNFELD, J.org.Chemistry 13 (1948)
455
- 26) D.PAPA, E.SCHWENK u. B.WHITMAN, J.org.Chemistry 7 (1942)
587
- 27) J.GREEN, P.McHALE, S.MARCINKIEWICZ, P.MAMALIS u. P.R.WATT
J. Chem. Soc. [-London-] 1959, 3362
- 28) G.J.LESTINA u. H.W.J.CRESSMANN, J.org.Chem. 25 (1960)1453
- 29) M.HASHIMOTO, K.UNO u. H.G.CASSIDY, J.Polymer Sci. 5_A
(1967) 993
- 30) W.J.MORAN, E.C.SCHREIBER, E.ENGEL, D.C.BEHN u. J.L.YAMINS,
J.Amer.chem.Soc. 74 (1952) 127
- 31) T.NAKAYA u. M.IMOTO, Bull. chem. Soc. Japan 39 (1966)1547
- 32) Y.AL ATTAR u. R.WIZINGER, Helv.chim.Acta 46 (1963) 1286
- 33) F.TIEMANN u. M.MÜLLER, Ber.dtsch.chem.Ges. 14 (1881) 1992

- 34) S.J.ANGYAL, P.J.MORRIS, J.R.TETAZ u. J.G.WILSON,
J.Chem.Soc.[-London-] 1950, 2141
- 35) J.H.WOOD, C.C.TUNG, M.A.PERRY u. R.E.GIBSON
J.Amer.chem.Soc. 72 (1950) 2992
- 36) Zusammenfassung: S.J.ANGYAL in Organic Reactions 8 (1954)
197
- 37) H.B.HASS u. M.L.BENDER, J.Amer.chem.Soc. 71 (1949) 1767
- 38) D.H.WILLIAMS u. I.FLEMING, Spektroskopische Methoden in
der organischen Chemie, G.Thieme Verl., Stuttgart (1968)
- 39) H.KAUFFMANN u. K.BURR, Ber.dtsch.chem.Ges. 40 (1907) 2359
- 40) M.SCHLOSSER u. K.F.CHRISTMANN, Liebigs Ann.Chem. 708
(1967) S.1
- 41) G.MANECKE u. D.ZERPNER, Makromolekulare Chem. 108 (1967)
198
- 42) S.E.HUNT u. A.S.LINDSEY, J.Chem.Soc.[-London-] 1967, 791
- 43) V.PREY, Ber. dtsch. chem. Ges. 74 (1941) 1219; 75 (1942)
445
- 44) G.DREFAHL u. G.PLÖTNER, Chem.Ber. 91 (1958) 1280
- 45) Zusammenfassung: T.L.JACOBS in Organic Reactions 5 (1949)
1
- 46) G.H.COLEMAN, W.H.HOLST u. R.D.MAXWELL, J.Amer.chem.Soc.
58 (1936) 2310
- 47) K.KRATZL u. K.SCHUBERT, Monatsh.Chem. 81 (1950) 988
- 48) H.-J.FÖRSTER u. G.MANECKE, unveröffentlicht
- 49) J.TRPIN u. B.G.ZUPANCIC, Monatsh. Chem. 100 (1969) 114
- 50) S.E.HUNT u. A.S.LINDSEY, J.Chem.Soc.[-London-] 1968, 3049
- 51) A.A.R.SAYIGH, H.ULRICH u. M.GREEN, J.Chem.Soc.[-London-]
1964, 3482
- 52) J.A.VAN ALLAN, J.org.Chemistry 23 (1958) 1679
- 53) ^{a)} K.v.AUWERS u. E.RIETZ, Ber.dtsch.chem.Ges. 40 (1907) 3514
J.HERZIG u. B.HOFMANN, " " " " 41 (1908) 143
^{b)} W.H.PERKIN u. C.WEIZMANN, J.Chem.Soc.[-London-] 1906, 1649

- c) F. MAUTHNER, J.pr.Chem.[2], 87 (1913) 403
- 54) J.L.HARTWELL u.S.R.L.KORNBERG, J.Amer.chem.Soc. 67 (1945)
1606
- 55) W.E.PARHAM u. E.L.ANDERSON, J.Amer.chem.Soc.70 (1948)4187
W.E.PARHAM u. D.M.DELA ITSCH," " " " 76 (1954)4962
- 56) G.SCHILL, Liebigs Ann. Chem. 691 (1966) 79
- 57) S.E.HUNT, A.S.LINDSEY u.N.G.SAVILL, J.Chem.Soc.[- London-]
1962, 4550; 1967 B, 791
- 58) L.H.BRIGGS u. L.D.COLEBROOK, J.Chem.Soc.[- London-]1960,
2458
- 59) L.G.ALEXAKOS u. E.N.GIVENS, Tetrahedron Letters 1969,
4345
- 60) G.MANECKE u. H.-J.FÖRSTER, Makromolekulare Chem. 52 (1962)
147
- 61) G.MANECKE u. R.MÖLLEKEN " " 105 (1967)
73
- 62) G.MANECKE u. H.-J.PANOCH, " " 96 (1966)
1
- 63) G.MANECKE u. H.-J. BEYER, " " 105 (1967)
59
- 64) B.ELEMA, J.biol.Chemistry 100 (1933) 149
Recueil Trav. chim. Pays-Bas 54 (1935) 76
- 65) W.M.CLARK, Oxydation-Reduction Potentials of Organic
Systems, Williams and Wilkins, Baltimore 1960
- 66) L.MICHAELIS in Weissberger, Physical Methods of Organic
Chemistry, Interscience Publ., New York 1949,
Vol. 1, Part 2
- 67) G.WEGNER, T.F.KEYES III, N.NAKABAYASHI u. H.G.CASSIDY,
J.org.Chemistry 34 (1969) 2822
- 68) H.-J.FÖRSTER u. G.MANECKE, Makromolekulare Chem.129 (1969)
165

- 69) G.MANECKE, G.WALENTOWITZ, W.STOCK u. H.-J.BEYER,
unveröffentlicht,
Dissertation H.-J. BEYER, Freie Universität Berlin,
Juni 1969
- 70) G.MANECKE, H.-J.BEYER u. R.MÖLLEKEN, J.Electroanal.Chem.
22 (1969) 152
- 71) G.DREFAHL u. G.PLÖTNER, Chem.Ber. 91 (1958) 1274
H.-H.HÖRHOLD u. J.OPFERMANN, Makromolekulare Chem. 131
(1970) 105
- 72) G.KOSSMEHL, unveröffentlicht
- 73) G.KOSSMEHL, M.HÄRTEL u. G.MANECKE, Makromolekulare Chem.
131 (1970) 37
- 74) G.MANECKE u. S.LÜTTKE, Chem.Ber. 103 (1970) 700
- 75) J.DANHÄUSER u. G.MANECKE, Makromolekulare Chem. 84 (1965)
238

Lebenslauf

Am 12.7.1937 wurde ich, Dieter Zerpner, als Sohn des kaufmännischen Angestellten Gerhard Zerpner und seiner Ehefrau Anna Zerpner, geb. Blau, in Berlin geboren.

1943 wurde ich, durch den Krieg bedingt, in Roßleben/Unstrut eingeschult. Ab 1950 besuchte ich die Albert-Schweitzer-Schule (2. Oberschule wissenschaftlichen Zweiges) in Berlin-Neukölln und bestand dort 1956 das Abitur.

Im Sommersemester 1956 wurde ich an der Freien Universität Berlin mit dem Hauptfach Chemie immatrikuliert. Im Mai 1959 legte ich die Diplomvorprüfung und im Februar 1962 die mündliche Diplomhauptprüfung ab. Anschließend begann ich am org.-chem. Institut der FU Berlin unter Leitung von Herrn Prof. Dr. G. Manecke meine Diplomarbeit "Über einige substituierte Hydrochinone", die ich im Mai 1964 beendete. Im Juni 1964 nahm ich die Arbeit an der vorliegenden Dissertation auf.

Seit dem WS 1961/62 war ich zuerst als studentische Hilfskraft, später als wissenschaftliche Hilfskraft und dann als wissenschaftlicher Assistent am Institut für organische Chemie der FU Berlin tätig.

